UNIVERSITÉ DE STRASBOURG FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1942-1943 N° 312

Étude Électrométrique de diverses réactions Rédox irréversibles de complexes cuivriques

---

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 11 Décembre 1942
devant la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le Grade de Docteur de l'Université
Mention : Pharmacie

par

Marie-Jeanne DUCHAMP
Pharmacien

Examinateurs de la Thèse { M. Ch. LAPP, Professeur, Président. / M. R. SARTORY, Professeur. / M. P. CORDIER, Professeur. } Juges

---

IMPRIMERIE
GÉNÉRALE
Jean de Bussac
2, Cours Sablon,
Clermont-Fd

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1942-1943 N° 312

Étude Électrométrique de diverses réactions Rédox irréversibles de complexes cuivriques

---

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 11 Décembre 1942
devant la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le Grade de Docteur de l'Université
Mention : Pharmacie

par

Marie-Jeanne DUCHAMP
Pharmacien

Examinateurs de la Thèse { M. Ch. LAPP, Professeur, Président. / M. R. SARTORY, Professeur. / M. P. CORDIER, Professeur. } Juges

---

IMPRIMERIE
GÉNÉRALE
Jean de Bussac
2, Cours Sablon,
Clermont-Fd

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. A. SARTORY, *Doyen*, C. ❋, I. ✪, C. ⚕
VOLMAR, *Assesseur*, ❋, I. ✪.
MARANDON, *Secrétaire*, ❋, ⚗, ⚕, ✪.

DOYEN HONORAIRE

M. JADIN, O. ❋, I. ✪, ⚕.

PROFESSEURS

MM.	A. SARTORY, C. ❋, I. ✪, C. ⚕	Bactériologie.
	LAVIALLE, ❋, I. ✪, ⚕	Botanique
	VOLMAR, ❋, I. ✪	Chimie organique.
	GUILLAUME, O. ❋, ⚗, I. ✪, ⚕	Pharmacie galénique.
	LAPP, I. ✪	Chimie analytique.
	CORDIER, ✪	Pharmacie chimique.
	R. SARTORY, ✪, ⚕	Matière médicale.

MAITRE DE CONFÉRENCE

M.	DUQUENOIS	Toxicologie.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. JADIN, O. ❋, I. ✪, ⚕.

COURS COMPLÉMENTAIRES

MM.	A. SARTORY	Hygiène.
	LAVIALLE	Hydrologie.
	VOLMAR	Chimie minérale.
	GUILLAUME	Zoologie
	LAPP	Physique
	PRÉLOT	Législation et Déontologie.
	CORDIER	Chimie biologique.
	R. SARTORY	Cryptogamie.
	Mme LALLEMAND, ✪	Pharmacodynamie

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM.	COLLARD, ❋ ⚗, I. ✪	Chimie pharmaceutique.
	Mme LALLEMAND, ✪	Chimie et Physique.
	JÆGER	Histoire naturelle.
	LEDOUX, ❋	Bactériologie et Parasitologie

A MON MAITRE ET PRÉSIDENT DE THÈSE :

MONSIEUR LE PROFESSEUR CHARLES LAPP

Professeur de Chimie analytique et Toxicologie
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg

Hommage de respectueuse reconnaissance.

A MES JUGES :

MONSIEUR LE PROFESSEUR P. CORDIER

MONSIEUR LE PROFESSEUR R. SARTORY

Hommage de profonde gratitude.

A MES PARENTS

En gage de mon amour filial et de ma reconnaissance.

A MES AMIS

INTRODUCTION

Il existe beaucoup de liqueurs contenant à l'état dissous, un complexe de cuivre. Toutes ces solutions, comme toutes celles contenant des métaux nobles sont réductibles, c'est-à-dire que la mise en liberté du métal ou son changement de valence provoque une réaction redox équilibrée ou non. On voit, par exemple, des sels d'Sb, ou d'Sn libérer un métal, des sels de Fe, de Cu, passer à un stade inférieur d'oxydation.

Or, du moment qu'il y a changement de valence, il y a parallèlement une variation des potentiels redox désignés par la lettre Eo (Wurmser) (1).

Mademoiselle Dubois (2), *dans sa thèse, a montré qu'à un système réducteur déterminé (sucres), peuvent être reliées des réactions de réductions* réalisables, *tels que le complexe tartrique K Na Cu de la liqueur de Fehling ou le complexe tartrate ferrico-potassique, et* irréalisables *tels que l'émétique ou le complexe tartro-antimonique.*

A ces systèmes réducteurs doivent en principe correspondre des intervalles de tension redox E_2-E_1 tels que la réduction soit possible si l'on a $E_1 < Eo < E_2$. Pour avoir des réactions quantitatives, il faut faire appel à des complexes divers qui seuls se réduisent d'une façon régulière et par conséquent intéressante à étudier. Ceci vient de leur imperfectibilité même. Le complexe libérant les quantités d'ions cuivriques nécessaires, seulement au fur et à mesure de la réaction. Avant nous, Mademoiselle Dubois, Wurtz et beaucoup d'autres ont étudié différents complexes (tartrique K Na Fe- K Na Ni, etc.). Nous avons cherché à étudier et à approfondir l'influence du PH dans le mode de réduction des complexes cuivriques composant les liqueurs de Violette, de Fehling, d'Ost et de Barfoed.

La liqueur de Fehling qu'elle soit de formule Bertrand-Wurtz ou Violette, étant très fortement alcaline (PH voisin de 14,5), ne se réduit pas de la même façon que la liqueur d'Ost (complexe carbonique, bicarbonique cuivrique, de PH voisin de 9) ou que la liqueur de Barfoed (complexe acétate cuivrique acétique, de PH voisin de 4,5).

Ceci vient-il de l'intervalle de tension E_1-E_2 du réducteur ou de la pression d'hydrogène RH^2 nécessaire pour la réduction, c'est ce que nous avons essayé de déterminer.

Les réducteurs tout indiqués sont les sucres ; mais si dans certaines conditions, ils réduisent à la perfection la liqueur de Fehling, leur action est plus ou moins capricieuse, voire même nulle sur les liqueurs d'Ost ou de Barfoed. C'est pourquoi nous avons fait appel à des réducteurs minéraux : acide sulfureux, hydrosulfite de soude, hydroxylamine ; et à des réducteurs organiques (révélateurs photographiques). Nous les avons employés seuls ou en liqueurs mixtes afin de jeter des bases sur leurs modes d'action.

Notre étude est fondée sur la mesure électrométrique directe de la tension extérieure par le tracé automatique avec relai de la courbe de réduction. Ce tracé, d'abord qualitatif, est repris chaque fois dans des mêmes conditions et doublé par des mesures de tension au potentiomètre de façon à obtenir des mesures précises de potentiel.

Le présent travail se divise en trois parties. Dans la première, nous exposons les bases théoriques et expérimentales de notre étude et nous décrivons le montage électrométrique employé.

Dans la seconde, nous résumons nos observations illustrées par des graphiques.

La troisième partie contient les réflexions que ces mesures nous ont suggérées sur le mécanisme de ces réactions de Réduction et d'Oxydation couplées et irréversibles avec les conclusions que nous pouvons en tirer.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE Ier

RÉDUCTION DES COMPLEXES CUIVRIQUES

PRINCIPES DE L'OXYDO-RÉDUCTION

On sait que le cuivre, à l'état de sels simples dissous dans une solution, est libéré par nombre de corps chimiques : hydrogène sulfuré, métaux moins fortement électro-négatifs. Mais à l'état de complexe il est masqué aux réactifs habituels. Pour manifester sa présence, il faut désagréger la molécule dont il fait partie, et la transformer en passant au minimum, on se trouve alors en présence d'une oxydo-réduction, ce qu'on appelle encore système rédox.

Ces systèmes oxydo-réducteurs ont été étudiés et décrits maintes fois, mais il nous paraît opportun cependant d'en rappeler ici le principe et d'en décrire le fonctionnement.

On appelle « corps oxydant » un corps capable de dégager de l'oxygène qui sera capté par un autre corps mis en sa présence et qu'on appellera alors un corps « réducteur ». Ce sont ces deux réactions qui se complètent l'une l'autre qui constituent un système « d'oxydo-réduction ».

Mais si on peut parler d'oxydation dans une fixation d'oxygène, on peut en parler aussi dans la perte par un corps d'atomes d'hydrogène : un alcool primaire est oxydé quand cédant 2 H il donne une cétone. Enfin, il y a encore oxydation sans qu'il y ait captation d'Oxygène ou perte d'Hydrogène : un corps gagnant une valence sera

encore un corps oxydé : le Cuivre, le Fer, l'Etain s'oxydent quand de l'état cuivreux, ferreux ou stanneux, ils passent à la forme cuivrique, ferrique ou stannique, cette oxydation correspond à l'accroissement de la charge positive de l'ion métal.

Inversement, si l'on peut oxyder un métal on peut aussi le réduire en lui apportant pour diminuer sa charge une charge négative, c'est-à-dire un électron. On voit donc qu'un métal peut se présenter sous différents états et selon qu'il sera plus ou moins oxydé sa charge sera plus ou moins grande : le potentiel d'oxydo-réduction sera donc fonction de l'état d'oxydation ou de réduction d'un corps. Conclusion pratique : la connaissance de la valeur du potentiel d'oxydo-réduction permet le dosage d'un élément sous ses deux formes oxydées et réduites, et inversement la proportion des formes oxydées et réduites en présence permet la connaissance du potentiel d'oxydo-réduction.

On admet, bien que ceci soit quelquefois fictif, qu'une solution réductrice présente dans sa masse une pression d'Hydrogène moléculaire H^2 importante et qu'inversement pour une solution oxydante cette pression est nulle.

En outre, les solutions aqueuses peuvent contenir l'hydrogène à l'état de molécules entières H^2 et d'ions H^+ et par rapport à l'eau pure un excès d'ions H^+ donne à la solution un caractère acide et un défaut lui donne un caractère alcalin. En se plaçant au point de vue des molécules H^2, on peut rapporter beaucoup de réactions d'Oxydo-réduction à des échanges de valence qui se traduisent par la réaction :

$$2H + 2\,(e) \rightarrow H^2 \uparrow \qquad (e) = \text{un électron}$$

L'état ionique d'hydrogène mesuré en grammes donne les unités PH, c'est-à-dire les logarithmes changés de signe de la dite concentration.

L'état moléculaire de l'hydrogène se mesure en atmosphères en unités RH^2, c'est-à-dire en logarithmes changés de signe de la dite pression.

Il nous paraît utile d'étudier un peu plus profondément cette mesure du PH et du RH^2.

PH — RH^2 — P Cu

L'étude de la mesure de la concentration de l'H ionique et la pression de l'H^2 moléculaire est depuis bien longtemps connue et mise au point. Wurtz en a résumé dans sa thèse les principes. Il faut utiliser de préférence les électrodes en Pt ; le platine platiné est en équilibre avec l'H ionique, le platine poli qui n'a jamais eu aucune trace d'électrolyse est en équilibre avec l'H^2 moléculaire.

On sature d'H^2 gazeux moléculaire sous la pression atmosphérique une électrode en Pt platiné, la mesure de la tension donne l'ionisation H^+ de la solution. C'est l'objet du graphique classique où l'on porte en abscisses les cc. de réactifs (HCl, NaOH), en ordonnées la force électro-motrice ou le PH qui lui est proportionnel. On remarque que la courbe de saturation d'un acide fort par une base forte se présente sous la forme d'un S tenu verticalement alors que la courbe de saturation d'un acide faible par une base faible a la forme d'un S plus incliné où l'on remarque un point particulier, c'est le point d'inflexion. Le PH correspondant s'appelle le PK : c'est la grandeur caractéristique de la substance à laquelle appartient la courbe, il est le logarithme changé de signe de la constante de dissociation de la substance. La mesure de la tension se fait au moyen d'une électrode en platine platiné, c'est-à-dire recouverte par électrolyse de noir de platine, cette électrode s'équilibre avec les ions H. Il existe une relation entre la force électromotrice et la concentration des ions H dans une solution, c'est l'expression classique.

$$E = 0{,}4343 \ \frac{R.T.}{F} \log [H]$$

En prenant l'électrode de platine poli, on mesure une tension qui donne le potentiel rédox d'une solution, car cette électrode s'équilibre avec les molécules H^2.

En abscisses sont toujours portés les cc de réactif, en ordonnées cette tension Eh. La courbe obtenue est dite d'oxydo-réduction, c'est aussi une courbe en S, mais tenu horizontalement. La relation classique suivante donne la grandeur de la force électromotrice

$$E_h = E_o - 2{,}31 \frac{RT}{nF} \log \frac{Ox}{Red} + 2{,}31 \frac{pRT}{nF} \log (H^+)$$

où n est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, et p le nombre d'ions H^+.

Wurtz a résumé dans un tableau les analogies entre les courbes de saturation et celles d'Oxydo-réduction.

Ionisation	Oxydo-réduction
Electrode : Pt platiné.	Electrode : Pt poli.
Tension électrique des ions H	2 Tensions superposées : ions H, mol. H^2
Point d'inflexion : PK	Point d'inflexion : E'_o
Constante d'ionisation : K	Tension normale redox : Eo
Concentrations en ions H : PH	Pression moléculaire : RH^2
Acidité actuelle : PH	Pression d'H^2 actuelle : RH^2
Acidité totale : titrage alcalin	Réserve Rédox (notion nouvelle introduite par Wurtz.)

On peut spécifier l'ensemble des conditions devant être requises pour une mesure électrométrique et qui sont la connaissance :

1° des concentrations moléculaires relatives des substances en réaction.

2° du nombre des électrons mis en jeu.

3° de la réversibilité ou de l'irréversibilité du système rédox.

4° du PH de la solution.

5° de la température.

6° de la tension rédox apparente.

7° de la variation de la tension rédox en fonction du PH.

Les réactions d'oxydation des sucres sont très complexes. Nos prédécesseurs dans ce genre d'études, Mlle Dubois en particulier [p. 58 (2)] ont rappelé quels sont les principaux produits de l'oxydation des sucres. On ne peut donc se faire qu'une idée *statistique* de la réaction, problème sur lequel nous reviendrons plus loin ; mais il est un élément de la réaction rédox dont la réduction se fait par un mécanisme simple : c'est le cuivre qui passe de l'état cuivrique soluble à l'état cuivreux

insoluble, sous la forme d'oxydule Cu^2O. La couleur est variable selon les conditions de la réduction : du rouge sombre (88,62 % du Cu) au rouge vif (88,59 % de Cu) (9). Donc pratiquement à composition constante ; la potasse ou la soude en présence d'un *sel cuivreux* précipite l'hydrate jaune qui vire au rouge au sein même de la solution (10).

L'action d'un réducteur sur une liqueur cuivrique qui fonctionne comme oxydante par réaction couplée, dépend d'un certain nombre de facteurs que nous allons tenter de préciser ici. La solution cuivrique est réduite selon la réaction :

$$Cu^{++} + (e) = Cu^{+} \qquad \text{(e) est l'électron}$$

ou plus complètement :

$$2\,Cu^{++} + 2\,(e) + OH^2 = Cu^2\,O + 2H^{+} \qquad (1)$$

Les ions H ainsi libérés viennent saturer une partie des ions OH de la liqueur fortement alcaline ou bien ils sont absorbés par le tampon selon la réaction :

$$H + OH = H^2\,O \qquad (2)$$

Enfin la troisième réaction couplée correspond à l'oxydation du sucre qui se traduit par l'apparition de fonctions aldéhydes et acides accompagnées de la rupture de la chaîne. Ceci peut se traduire par la formule statistique suivante :

$$2\,S = 2\,s + (e) \qquad (3)$$

dans laquelle S représente le sucre initial et s le sucre dégradé et suivant la proportion indiquée par Wurtz [(p. 73 (3)]. Dans les conditions où il avait travaillé l'atome-gramme de cuivre correspond à 2 molécules de glucose ; mais il peut arriver qu'un nombre n d'électrons intervienne.

$$S = s + n(e)$$

Les réactions (1), (2) et (3) ne peuvent se produire que si elles sont couplées, c'est-à-dire si la force électromotrice Eo de chacune d'elles, tombe dans l'intervalle de la variation de tension, produite par la réaction rédox

réversible ou irréversible $E_1 - E_2$ caractéristique de chaque système. En effet à l'équilibre

$$Cu^{++} + (e) \rightleftarrows Cu^{+}$$

correspond une force électromotrice rédox caractéristique bien connue : Eo = + 0,180 millivolts.

L'ion cuivrique de l'équation (1) est mis en liberté par le complexe au fur et à mesure de sa transformation en ion cuivreux. D'autre part, en raison de la grande insolubilité de l'oxydule Cu^2O la tension rédox ne peut dépendre que de la concentration de l'ion cuivrique dans la liqueur. L'équation donnant la tension EH s'écrit donc comme suit :

$$E_h = E_o - 2{,}31 \frac{RT}{2F} \log. \frac{Cu^2O}{(Cu^{++})^2} + 2{,}31 \frac{2RT}{2F} \log (H^+) \quad (4)$$

$$E_h = E_o + \frac{0{,}059}{2} \log (Cu^{++})^2 - 0{,}059 \times PH \quad (5)$$

Cette équation nous indique qu'à PH constant la tension extérieure augmente au fur et à mesure que le P (Cu^{++}) diminue ; elle augmente au fur et à mesure que le PH de la solution augmente. On a finalement :

$$0{,}060 \log Cu^{++} = E_h - E_o + 0{,}059\ PH \quad (6)$$

avec R = 8,36 joules/degrés — E_o = 0,180 mv.
T = 298 degrés absolus — 2,31 = module de log. népériens
F = 96.494 coulombs — selon l'équation (1)

Le coefficient du Faraday F provient du nombre des électrons mis en jeu soit 2.

Le coefficient du terme du PH : $\frac{RT}{F}$ provient du nombre d'ions H libérés, soit 2.

La tension extérieure F étant la différence entre la tension de l'électrode inattaquable de platine poli et celle de l'électrode à KCl saturé, soit 0,250 volts.

$$E \text{ ext.} = E_H - E_{KCl}$$
$$E_H = E \text{ext.} + 0{,}250 \quad (7)$$

D'après les mesures directes de la tension extérieure, on calcule la tension rédox Eh par la formule (7).

La formule (6) permet de calculer la concentration en ions Cu^{++} de la liqueur à tout instant de la réaction et particulièrement au début et à la fin.

Nous aurons à employer cette formule dans l'étude comparative des tensions que nous avons observées (Troisième Partie, Chap. 1er).

La connaissance électrométrique complète du phénomène exige donc la mesure du PH de la solution et celle de la tension extérieure.

Ne possédant pas de dispositif de mesure du PH par l'électrode de verre, seule utilisable avec les solutions de sels cuivriques, nous avons évalué le PH d'après la composition de la solution.

Les liqueurs de Violette et de Fehling qui sont environ 2N en NaOH au moment de l'emploi, peuvent être considérées comme étant à PH 14,5.

la liqueur d'Ost, complexe carbonique-bicarbonique-cuivrique à PH 9,5.

la liqueur de Barfoed, complexe acétate-cuivrique-acétique à PH 4,5.

Les révélateurs photographiques tamponnés par le sulfite de soude peuvent être considérés comme à PH 10 intermédiaire entre les liqueurs de Fehling et de Barfoed. Nos calculs auront donc une petite part d'imprécision, mais peu importante pour le moment.

La connaissance de la concentration en ions cuivriques Cu^{++} permet de déterminer le P Cu^{++} grandeur symétrique du PH.

Enfin, la liqueur de Fehling, par exemple, étant épuisée en ions Cu^{++}, si la réaction se poursuit selon les conclusions de Wurtz au moyen des autres éléments qu'elle contient, il est possible de calculer de même le PH_2 de la solution.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES LIQUEURS OXYDANTES

Liqueurs de Violette, de Fehling, d'Ost, de Barfoed

Nous avons pris pour nos études d'oxydo-réduction, l'ion cuivrique solubilisé à l'état de 3 complexes. Il constitue ainsi essentiellement 3 liqueurs : la liqueur de Fehling, la liqueur d'Ost, la liqueur de Barfoed.

Dans la liqueur de Fehling, l'hydroxyde de cuivre, formé par l'action d'un sel cuivrique sur la soude, est combiné à un corps à fonction alcool, le sel de Seignette : tartrate double de potasse et de soude. Il se forme ainsi un complexe cuivrique soluble où le cuivre est masqué à ses réactifs habituels. C'est l'ion cuivrique qui est responsable de la coloration bleue de la liqueur de Fehling. Au fur et à mesure de l'action d'un réducteur, ce complexe cuivrique se détruit ; l'ion cuivrique se précipite à l'état d'oxydule de cuivre rouge, et la diminution de sa concentration dans la liqueur fait que celle-ci perd peu à peu sa teinte bleue jusqu'à devenir complètement incolore. Le terme de la réaction a fait l'objet de beaucoup de considérations, nous en parlerons plus en détail dans la deuxième partie de ce chapitre.

La composition de cette liqueur de Fehling a été étudiée et mise au point par nombre d'auteurs. Nous avons employé pour notre étude la liqueur de Fehling formule Wurtz. Sa composition est donnée ci-dessous.

Formule Fehling. — C'est la liqueur courante en deux solutions :

A = SO^4 Cu, 5 H^2O : 40 gr. ; eau qsp. 1.000 cc.

B = sel de Seignette, 4 H^2O : 150 gr. NaOH : 150 gr. eau qsp.1000

Formule Violette. — Il existe une liqueur de Fehling environ 2 fois plus concentrée que la liqueur de Fehling normale : c'est la liqueur de Violette. Elle est obtenue par l'action de 40 gr. de sulfate de cuivre sur 500 cc. de lessive de soude et 200 g. de sel de Seignette. Nous avons utilisé cette liqueur afin de pouvoir mieux étudier l'action réductrice de l'hydrosulfite de soude : ce corps semblant avoir une action plus incisive sur elle que sur les autres liqueurs cuivriques.

Le PH des solutions du type Fehling est de l'ordre de 14,5.

Formule Ost. — Il existe un autre complexe cuivrique réductible. c'est le complexe carbonique-bicarbonique-cuivrique ; il constitue la liqueur d'Ost. On dissout peu à peu 250 gr. de CO^3K^2, puis 100 gr. de CO^3KH dans 700 cc. d'eau distillée bouillante ; on ajoute cette liqueur à une solution de 25,3 gr. de SO^4Cu 5 H^2O dans 150 cc. d'eau et on complète à 1.000 cc. On obtient de cette façon le complexe cuivrique qui est dans une solution possédant non plus un PH très élevé comme dans le cas de la liqueur de Fehling, mais un PH voisin de 9,5.

Formule de Barfoed. — Enfin nous avons employé une troisième liqueur possédant un PH acide et formé par la solution du complexe acétate-cuivrique-acétique. C'est la liqueur de Barfoed. On la prépare de la manière suivante : on dissout 20 gr. d'acétate de cuivre dans 300 cc. d'eau ; on ajoute 7,5 cc. d'acide acétique cristallisable et on filtre. La quantité d'acide acétique doit être bien choisie : trop faible, il se précipite de l'acétate basique de cuivre et non de l'oxydule Cu^2O. La réaction n'est donc pas correcte. Une augmentation de l'acidité de la solution empêche une précipitation de l'oxydule de cuivre. Cette remarque a été pour nous extrémement importante : elle montre que la réduction de l'acétate de cuivre acétique n'est possible que dans un domaine de PH bien déterminé.

Dans le tableau page 21, nous indiquons la composition et la molarité de ces trois liqueurs de cuivre.

La quantité de cuivre mise en jeu dans chacune de nos mesures exprimée en milligrammes est la suivante :

Fehling = 51 mg.
Ost = 63,5 mg.
Barfoed = 103,5 mg.

Composition et molarité des liqueurs de cuivre

		M	Emploi	Cu° /oo	Concentration à l'utilisation	Molarité à l'utilisation
Fehling (Wurtz).	A $SO^4Cu, 5H^2O$. 40 gr. Eau q.s.p. .... 1.000 B Seignette, $4H^2O$ 150 gr. NaOH. .... 150 gr. Eau q.s.p. 1.000	250 25,4% Cu	10 cc. F 10 cc. eau	5,1 gr.	2,6 gr. Cu °/oo	$4,1.10^{-2}$ M
Ost.	$SO^4 Cu, 5H^2O$. . 25 gr. CO^3K^2. .. .. 250 gr. CO^3KH..... 100 gr. Eau q.s.p. 1.000	250 25,4% Cu	10 cc. O 10 cc. eau	6,35 gr.	3,17 gr. Cu °/oo	$5,10^{-2}$ M
Barfoed..	Acétate de Cu .. 20 gr. CH^3COOH. .... 7,5 cc. Eau. 300	200 31,5%	5 cc. B 5 cc. eau	20,7 gr.	10,3 gr. Cu° /oo	$16,2.10^{-2}$ M

ÉTUDE DES LIQUEURS RÉDUCTRICES

Afin de pouvoir procéder à beaucoup d'études comparatives, les solutions réductrices que nous avons employées ont été nombreuses.

D'abord, celles tout indiquées et que l'on peut bien qualifier de classiques sont les « solutions sucrées ». Elles précipitent à la perfection le Cu complexe de la liqueur de Fehling ; fait remarquable, leur action n'est ni aussi active ni aussi fidèle avec les liqueurs d'Ost et de Barfoed. Cette particularité a été exploitée par les analystes pour les dosages des mélanges de sucres.

Le principe de la méthode cuprométrique est basé sur le fait que les sels cuivriques en solutions alcalines oxydent les fonctions aldéhydiques ou cétoniques des sucres réducteurs mis en présence. Le cuivre se précipite à l'état d'oxydule cuivreux rouge, tandis que la solution cuivrique devient incolore. Le schéma de la réaction est dans le cas des sucres à fonction aldéhydique :

$$RCHO + O = R\ COOH$$

Dans le cas des sucres à fonction acétonique :

$$R_1COR_2 + O + H^2O = R_1COOH + R_2H$$

La dernière de ces réactions n'est pas simplement une oxydation, elle s'accompagne de la rupture de la chaîne dans laquelle nous voyons une deuxième source d'électrons libres. Pour les sucres (le lévulose, par exemple) la rupture de l'anneau se fait au point sensible de la molécule, c'est-à-dire au carbone voisin du pont oxydique et qui porte le pouvoir réducteur (11).

La rupture de la chaîne se fait ensuite en cascade et l'on obtient des molécules plus simples en nombre et en complexités variables selon les conditions de l'oxydation depuis l'acide formique jusqu'aux acides dérivés immédiats de la chaîne sucrée (acide saccharique).

Une troisième source d'électrons se trouve dans le phénomène de polymérisation qui se traduit pour les sucres par la caramélisation en liqueur alcaline, et au point de vue électrométrique, par la seconde partie du tracé rédox irréversible (Wurtz (3).

On peut aussi raisonner par atome d'oxygène un demi-atome d'oxygène par atome de cuivre ou un demi-atome d'oxygène par électron. Les pouvoirs réducteurs spécifiques des sucres ont été étudiés par El Haddad (8).

Par la méthode directe le terme de la réaction en liqueur de Fehling est obtenu dès que la dernière teinte bleue a disparu de la liqueur ; à ce moment il ne reste plus aucune trace de cuivre dissous : tout est précipité en oxydule rouge Cu^2O. Les expériences de Wurtz laissent à penser qu'au stade de la décoloration, la réaction peut se poursuivre : un excès de sucre attaque le sel de Seignette et le détruit, mais sans qu'on puisse en déterminer l'action exactement. Le sel de Seignette agit sur le sucre. Deux phénomènes successifs se passent donc lors de l'action complète d'un sucre sur Fehling : le premier correspond à l'oxydation du sucre par le cuivre : le second correspond à la destruction du sucre par un excès de liqueur tartrique alcaline jusqu'à utilisation totale de cet excès. C'est à ce moment-là seulement qu'on peut dire que l'action est complète et la réaction terminée. Mais cette fin de réaction ne peut être déterminée par aucun moyen extérieur ; on peut déterminer seulement la disparition lente et progressive de l'acide tartrique par des séries d'essais. Seul un enregistrement des variations du potentiel donne les différents stades de cette réaction.

Si nous laissons maintenant le complexe KNaCu de la liqueur de Fehling, pour prendre le complexe carbonique-bicarbonique-cuivrique de la liqueur d'Ost ou le complexe acétate-cuivrique-acétique de la liqueur de Barfoed, nous nous trouvons en face de difficultés nouvelles : les sucres n'ont plus la même constance d'action. C'est ainsi que leur action sur la liqueur d'Ost étudiée spécialement par Moussa (4) prend déjà un caractère moins stable et moins bien déterminé. Une étude comparative fut faite avec 10 cc. de liqueur d'Ost et 10 cc. de liqueur de Fehling à deux températures différentes 30° et 57°, et où on fait agir comme réducteur 12,5 mg. de lévulose en faisant un dosage toutes les demi-heures du Cu^2O produit ; on est conduit aux résultats suivants :

Temps en heures		cc. de MnO^4K de Bertrand	
		Liqueur d'Ost	Liqueur de Fehling
	0,5. . .	0	0,4
	1.....	0,1	1,8
	1,5. . .	0,2	2,1
$T_0 = 30°$.	2.....	0,2	2,4
	2,5. . .	0,2	2,4
	3.....	0,4	2,4
	3,5. . .	0,8	2,4
	4.....	0,9	2,4
	4,5. . .	1,4	2,4
	5.....	1,9	2,4

A *30°* la limite de réaction est atteinte pour la liqueur de Fehling au bout de 2 heures, alors qu'après 5 heures, pour la liqueur d'Ost elle est loin d'être terminée.

A *57°* pour la liqueur de Fehling, elle est instantanée, pour la liqueur d'Ost elle est toujours partielle.

Pour la liqueur de Barfoed, la différence d'action est encore plus nette. Il faut plusieurs heures pour s'apercevoir d'une réduction de la liqueur. Le lévulose est le sucre qui, dans ce milieu acide, semble avoir le plus grand pouvoir réducteur spécifique. On n'arrive pas à une décoloration totale de la liqueur en utilisant les concentrations habituelles du sucre. Il faut une très grande quantité de lévulose dissous (10 et même 20 %) pour avoir une précipitation complète du cuivre.

D'où vient cette différence d'action ? Vient-elle du réducteur lui-même qui, puisqu'il n'est pas dans les mêmes conditions — de PH notamment — a une action variable, ou vient-elle de la composition du complexe cuivrique. Nous tenterons d'élucider ce point dans la Troisième Partie.

Nous éloignant du domaine des corps à fonctions aldéhydiques ou cétoniques tels que le glucose, le galatose, le lévulose, le lactose, nous avons mis en jeu des réducteurs possédant différentes fonctions :

une fonction aminée : le paraphénylène diamine

$$C^6 H^4 \begin{matrix} NH^2 \ (1) \\ NH^2 \ (4) \end{matrix}$$

en solution aqueuse.

une fonction quinone : l'hydroquinone. C'est un diphénol connu aussi sous le nom de phénédiol 1-4

$$C^3\ H^4 \begin{matrix} OH\ (1) \\ OH\ (4) \end{matrix}$$

On l'utilise non pas seule, mais dissoute dans des solutions carbonatées ou phosphatées. La première solution employée contient 1 % d'hydroquinone. Sa formule est :

H^2O	1.000 cc.
Hydroquinone	10 gr.
Sulfite de soude anhydre	40 gr.
Carbonate de soude anhydre	55 gr.

C'est un révélateur photographique.

L'hydroquinone est aussi employée avec un tampon de phosphate de soude tribasique. Elle est également à la concentration de 10 pour mille. La formule globale de cet autre révélateur photographique est :

(1)	Sulfite de soude anhydre	30 cc.	prendre 55 cc. de (1) et 50 cc. de (2)
	Hydroquinone	10 gr.	
	Eau	500 cc.	
(2)	Phosphate de soude	80 gr.	
	Eau chaude	500 c.	

Un corps à fonction phénol et amine : le génol : c'est le sulfate de méthyle paramidophénol. Il est utilisé associé au sulfite de soude. On pourrait penser que possédant un ion SO^2 le sulfite de soude seul est un réducteur assez énergique. En réalité, s'il réduit les complexes cuivriques, il le fait d'une façon assez obscure et imprécise alors que, associé au génol la réaction est presque instantanée et très régulière.

Le chloroforme : $CHCl^3$ appelé encore méthane trichloré. Il a été découvert en France par Soubeyrand, et en Allemagne par Liebig. Sa principale utilisation consiste dans l'application de ses propriétés anesthésiques. On l'emploie alors sous forme de vapeurs mélangées à l'air dans des appareils spéciaux. Au laboratoire, on l'utilise quelquefois à cause de ses propriétés réductrices puissantes. Porté à l'ébullition avec la liqueur de Fehling, il fournit par intervention de l'alcali, du formiate qui réduit alors l'oxyde cuivrique en oxyde cuivreux :

$$CH\,Cl^3 + 2CuO + 5KOH = Cu^2O + 3KCl + CO^3K^2 = 3H^2O$$

Nous ne l'avons pas utilisé pur, mais sous forme d'eau chloroformée à 5 pour mille.

L'aldéhyde éthylique : CH^3CHO appelé encore aldéhyde ordinaire, a été isolé en premier lieu par Scheele et étudiée par Liebig. Ce corps comme tous les aldéhydes, présente un grand intérêt théorique à cause de son aptitude à entrer en réaction. Parmi toutes ses autres propriétés, l'aldéhyde éthylique est essentiellement réducteur. Il s'unit à l'oxygène fourni par un corps oxydant pour donner l'acide correspondant :

$$\underset{\text{éthanal}}{CH^3\,CHO} + O = \underset{\text{éthanoïque}}{CH^3\,COOH}$$

C'est ce qui se passe dans le cas du complexe cuivrique, où le sel cuivrique est ramené à l'état d'oxyde cuivreux rouge.

L'hydroxylamine : NH^2OH, réducteur minéral, également très énergique ; mise en présence d'un oxydant elle donne naissance à de l'acide hyponitreux

$$\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} \quad + \quad \begin{matrix} H^2\,NOH \\ \\ H^2\,NOH \end{matrix} \quad = \quad \begin{matrix} H^2O \\ \\ H^2O \end{matrix} \quad + \quad \begin{matrix} NOH \\ || \\ NOH \end{matrix}$$

Il faut un atome d'oxygène du corps oxydant par molécule d'hydroxylamine.

Mais si nous avons entrepris l'étude de l'action de tous ces nombreux réducteurs sur les complexes cuivriques, nous avons voulu aussi étudier et tâcher de mettre au point celle moins connue, mais aussi certaine, d'un corps appartenant encore à la chimie minérale. C'est l'*hydrosulfite de soude*. Ce corps dont le pouvoir réducteur n'a pas encore été bien mis au point devra faire l'objet d'une étude spéciale. Nous lui consacrons une partie de notre ouvrage.

Nous dirons plus loin quelques mots sur celui de Delsal (5) portant sur l'étude des complexes maliques, tartriques et citriques de Fe, Ni et Cu. Son étude a été faite pour déterminer les domaines d'existence en solution de tartrates doubles sous l'influence du PH. L'auteur a utilisé la technique électrométrique et la mesure du pouvoir rotatoire et tire une conclusion en appliquant la méthode dite de variation continue.

Nous indiquons ci-dessous la composition et la molarité des liqueurs réductrices classées en un tableau.

COMPOSITION ET MOLARITÉ DES LIQUEURS RÉDUCTRICES

	Gr. de réducteur °/oo	Molarité	Masse Mol.
Paraphénylène diamine.. 10 gr. Sulfite de soute. 60	10	$9{,}3\ 10^{-2}$	108
Révélateur Hydroquinone. .. 3 Génol. . . . . 3 $CO^3\ Na^2$. . . . . 3 Sulfite 30 30	3 3	5,1 { $2{,}7\ 10^{-2}$ $2{,}4\ 10^{-2}$	116
Hydroquinone. . . . . 10 Sulfite de Soude . . . . . 40 CO^3Na^2. 55	10	$9\ 10^{-2}$	110
Hydroq. .. 10 PO^4Na^3. 80 Sulfite. .... 30 Eau. ..... 500 Eau. 500	5,2	$4{,}7\ 10^{-2}$	110
Formol 40%	400		30
Génol... 10 CO^3Na^2. 10 Sulfite. .. 30 Eau. ..... 1000 Eau. . .. 1000	6,6	$5{,}3\ 10^{-2}$	123
Hydroxylamine.	10	$3\ 10^{-2}$	33
Glucose.	5	$2{,}5\ 10^{-2}$	198
Lévulose.	2,5	$1{,}3\ 10^{-2}$	198
Galactose	5	$2{,}5\ 10^{-2}$	198

CHAPITRE III

DESCRIPTION DU MONTAGE

Nous avons employé un appareillage identique à celui utilisé par Wurtz dans son étude sur la réduction du complexe tartrate K Na Cu. C'est l'application du tracé automatique de Fischer (6). Les seules modifications à apporter ont été une électrode en métal poli (Cu ou Pt.) pour remplacer l'électrode à H^+, la deuxième demi-pile étant constituée comme d'habitude par la cellule normale à KCl.

L'emploi de ce dispositif a deux gros avantages : l'oxygène de l'air n'a pas le temps d'intervenir puisque le tracé est automatique, et d'autre part, la réaction ayant lieu à l'ébullition, la vapeur d'eau emplissant le ballon évite la rentrée de l'air porteur d'oxygène dès lors travailler en atmosphère d'azote devient inutile.

Dispositif du tracé automatique

Tracé des axes. — Une source lumineuse fixe et assez éloignée donne un mince pinceau de lumière qui tombe sur le miroir d'un galvanomètre. Il se réfléchit sur un miroir plan qui le renvoie lui-même sur un écran fixe et transparent. Mais le miroir plan est mobile, grâce à un mouvement d'horlogerie très bien réglé : il tourne d'un mouvement régulier autour d'un axe horizontal. Par ce mouvement, la tache lumineuse au lieu de faire un simple point brillant sur l'écran décrit donc une droite parfaitement verticale. Mais le miroir du galvanomètre non plus n'est pas fixe, il tourne à droite ou à gauche selon la force électromotrice produite par le système oxy-

do-réducteur et que capte le galvanomètre. Si donc on arrête le mouvement d'horlogerie, la tache lumineuse deux fois réfléchie se déplace sur l'écran donnant une droite horizontale.

En combinant les deux mouvements, la courbe s'inscrit entre les deux axes caractérisant la marche de l'oxydo-réduction.

La rotation du miroir plan étant très régulière, on peut connaître le déplacement vertical de la tache. Il s'agit d'exprimer ce déplacement en centicubes de solution. Pour cela, il suffit de produire un écoulement exactement proportionnel au temps. Dans ces conditions, un centimètre de l'axe vertical correspond à un volume bien déterminé de la solution.

Pour faire cet étalonnage, on mesure avec un chronomètre le temps que met le spot à parcourir 10 cm., puis on laisse écouler le liquide dans un vase taré et on pèse le liquide qui s'est écoulé pendant le même temps. Donc, par un simple rapport : connaissant le déplacement vertical de la tache lumineuse, nous connaîtrons aussi la quantité de réactif oxydant entrée en réaction. Les axes dans lesquels s'inscriront les courbes auront donc pour ordonnées les centimètres cubes de réactif oxydant, et pour abscisses, la variation exprimée en millivolts de la force électromotrice du système réducteur.

Electrodes. — L'électrode tournante à hydrogène dans le système du montage de M. Fischer a donc été remplacée par l'électrode normale au calomel. Elle est constituée de la façon suivante : le métal est le mercure, en équilibre avec les ions Hg débités par le chlorure mercureux ou calomel. Le tout est surmonté d'une solution de chlorure de potassium saturée (dont les ions K et Cl ont le même nombre de transport). Le potentiel de cette électrode a été déterminé par rapport à l'électrode à hydrogène. Elle constitue une demi-pile. Il faut donc la relier à une autre électrode inerte qui constituera l'autre demi-pile. C'est dans notre appareil le Pt poli plongeant dans le système oxydo-réducteur dont on veut mesurer le potentiel. Le schéma de la chaîne est en somme

Hg / Hg Cl / KCl / système rédox / Pt.

Pour établir le contact du chlorure de potassium avec le système oxydo-réducteur, nous avons conservé le mon-

tage de Wurtz. Le contact se fait par l'intermédiaire d'un pont : c'est un tube de verre en U renversé, rempli de la solution de KCl saturé. Il est ajusté par une extrémité à un petit tube latéral de la fiole conique de l'électrode au calomel, et de l'autre côté il est terminé par un petit bouchon en porcelaine dégourdie, soudé au verre et qui trempe dans le système oxydo-réducteur. La porcelaine étant poreuse, l'échange des ions peut se faire librement. Le bouchon de porcelaine résiste à l'ébullition, ce que ne pourrait faire le bouchon classique de gelée d'Agar-agar, saturée de KCl. Cependant il peut arriver que la solution de KCl s'écoule lentement à travers la porcelaine ; pour éviter cet écoulement il suffit de rendre nulle toute pression hydrostatique de la solution par un réglage en hauteur de la cellule à KCl par rapport à la solution bouillante. Enfin dans le système oxydo-réducteur plonge l'électrode inerte de platine fermant ainsi la chaîne.

Ecoulement du réactif. — Nous avons dit que à cause du mouvement d'horlogerie très bien réglé du miroir tournant, on pouvait établir une proportion entre la chute verticale du spot et le nombre de cc. qui s'écoulent dans la solution à réduire. Mais encore faut-il que le débit du tube par lequel cet écoulement se fait soit très bien réglé. Ceci ne peut se faire à travers un robinet de verre qui, même installé au micro-robinet reste très sensible aux variations de température : il faut faire appel à un écoulement par tube capillaire. Un tube de verre de 70 cm de hauteur et de 6 mm. de diamètre est fermé en bas par un robinet de verre. Il porte à sa partie supérieure un petit réservoir de 8 cm. de diamètre. Ceci permet l'écoulement du liquide sous une pression hydrostatique pratiquement constante. En effet, une dénivellation de 1 cm. correspond à un écoulement de :

$$V = 3{,}1416 \times 4^2 \times 1 = 50 \text{ cc.}$$

Or, il ne faut jamais plus de 3 cc. pour opérer une réduction. On peut donc dire que la variation de pression correspondant à 0,6 mm. d'eau au cours de l'écoulement est pratiquement nulle.

Le relai par pentode. — L'établissement d'un relai sur le circuit du courant est tout-à-fait nécessaire. En effet, en branchant directement la pile constituée par le sys-

tème oxydo-réducteur et les deux électrodes au platine et au calomel sur le galvanomètre, un courant assez fort serait débité au début, mais on ne le verrait pas rester constant. La polarisation de la pile ferait qu'il diminuerait rapidement jusqu'à ce qu'il soit devenu nul. Pour que ceci ne se produise pas, on pourrait faire débiter la pile sur une très grande résistance, mais alors le courant aurait une intensité trop faible, pour faire tourner le cadre du galvanomètre. Le rôle du relai apparaît donc ici. Il a pour but d'introduire dans le circuit de la pile une résistance de plusieurs mégohms tout en permettant l'application d'une tension suffisante au galvanomètre. Ce relai est constitué par une pentode dont on intercale le circuit-grille sur la pile. Le courant est amplifié dans le circuit-plaque d'une valeur donnée par le coefficient d'amplification de la lampe. Le chauffage du filament se fait par un accumulateur de 4 volts. La plaque reçoit une tension continue de 80 volts et la grille-écran une tension de 40 volts. On trouvera les détails du montage dans la thèse de Fischer (6) (page 61).

Les mesures au potentiomètre. — Puisque le tracé de la courbe d'oxydo-réduction est automatique, on serait tenté de croire qu'il est superflu de connaître les valeurs absolues du potentiel. En réalité, elles offrent un grand intérêt. En effet dans toutes nos mesures nous avons voulu les connaître afin de mesurer la chute totale de tension dans la transformation intégrale des ions cuivriques en ions cuivreux. C'est pourquoi, dans le circuit, nous avons intercalé un disjoncteur multipolaire qui permet de séparer le relai à la lampe et de brancher automatiquement les fils venant des électrodes aux bornes d'un potentiomètre. En arrêtant l'écoulement du réactif oxydant, le tracé de la courbe s'interrompt ; en basculant le disjoncteur et en faisant la mesure normale au potentiomètre, on a à ce moment la valeur de la force électromotrice de la chaîne.

ANALYSE DE LA THÈSE DE WURTZ

L'objet de la thèse de Wurtz a été d'étudier dans tous ses détails le phénomène d'oxydo-réduction de la liqueur de Fehling par les sucres, en mettant à profit la méthode électrométrique qui permet de concrétiser ce phénomène sous la forme d'une courbe qui s'enregistre automatiquement.

Dès le tracé des premières courbes, il a retrouvé l'analogie frappante entre les courbes d'oxydo-réduction et les courbes de saturation. Il nous semble opportun de rapporter ici quelques explications sur ces deux phénomènes.

Courbe de saturation. — Faisons agir une base sur un acide (NaOH sur HCl) : les 10 cc. d'acide, par exemple, sont mis dans le ballon de l'appareil. La solution de soude tombe du tube capillaire suivant une vitesse bien réglée et toujours la même. Le spot se déplace sur l'écran et à l'aide d'un crayon nous suivons son trajet. On peut s'arranger de telle façon que la courbe s'inscrive entre deux axes : l'axe des abscisses représentant le nombre de cc. de soude entrant en réaction ; l'axe des ordonnées, représentant la variation du potentiel du système au fur et à mesure de la réaction. On remarque que dès l'introduction des premières gouttes de soude dans cette solution d'acide fort, le potentiel prend des valeurs croissant régulièrement ; en continuant l'addition de soude, on voit à un moment donné le potentiel augmenter brusquement puis reprendre son ascension régulière et enfin tendre vers une limite.

En analysant cette courbe de près, on remarque qu'entre le tracé des courbes arrondies marquant le début et la fin de la réaction, le spot suit un tracé à peu près vertical établi brusquement. Cela prouve que l'addition seulement de quelques gouttes de soude a suffi à le créer. Si on rem-

place dans cette expérience cet acide fort par un acide faible la hausse du potentiel se fait plus lentement et le tracé prend par conséquent, un aspect plus incliné. Il existe un point où la tangente est la plus horizontale et coupe la courbe en deux parties bien symétriques : on l'appelle « le point d'inflexion ». Il marque la moitié de la stauration de l'acide par la base. L'abscisse de ce point indique le nombre de cc. de soude écoulés et qui ont été nécessaires à cette saturation ; le PH correspondant à la valeur du potentiel sur l'axe de l'abscisse est le PK de l'acide faible. En général, la courbe de saturation se présente sous la forme d'un S droit.

Une courbe d'oxydo-réduction obtenue suivant le même mode opératoire montre une grande similitude ; mais le tracé général est en forme de S couché. L'introduction des premiers cc. de réactif réducteur fait augmenter le potentiel d'une façon rapide, puis pendant une longue addition de réactif pendant la réaction rédox, il se forme un palier ; enfin, l'augmentation de potentiel redevient rapide et la réaction est terminée.

La courbe présente aussi un point d'inflexion marquant le milieu de la réaction d'oxydation par le réactif ajouté. De ce point également en menant une verticale, on obtient sur l'axe des abscisses le point P indiquant la quantité du réactif qui a été nécessaire pour effectuer la moitié de la réaction rédox. La force électro-motrice correspondante lue sur l'axe des ordonnées permet de calculer une grandeur Eo caractéristique de la réaction considérée.

Wurtz a pensé que puisque ce point permettait un dosage dans les courbes de saturation, il le permettait aussi dans les courbes d'oxydo-réduction, et une des conclusions de son travail a été la création d'une méthode nouvelle pour le dosage des solutions sucrées.

Cette méthode a donné de très bons résultats ; plusieurs essais ont permis de conclure que la précision équivalait à celle que donne le dosage par la méthode de Bertrand. Seulement, comme pour la méthode de Bertrand, il faut opérer dans des conditions bien déterminées, sans quoi la précision disparaît. De même que la réduction du complexe cuivrique de la liqueur de Fehling par les sucres doit se faire à l'ébullition et suivant une certaine concentration du réactif ; de même ici, il faut opérer à PH constant. Donc, l'addition d'un réactif réducteur à un PH différent de celui de la liqueur à réduire pro-

voquerait une notable cause d'erreur, l'appareil enregistrant deux phénomènes superposés : d'une part la variation de tension due à la réaction rédox pure, d'autre part la variation de tension due à la variation du PH (voir pour plus de détails Wurmser [(1) pp. 207 à 226].

Wurtz a éliminé ces difficultés parce que ses recherches ont porté sur la liqueur de Fehling de PH excessivement élevé (14 à 15) ; la réserve alcaline de cette liqueur en molécules susceptibles de libérer des ions OH est en effet assez grande pour supporter des dilutions pouvant aller au tiers ; mais lorsque l'on n'est pas sûr que les solutions présentent cet avantage, il faut éviter cette variation de PH que pourrait introduire avec lui le réducteur, et pour l'annuler, si elle existe, il est nécessaire d'opérer alors en milieux tamponnés.

Une autre question qui peut amener des perturbations dans la forme de la courbe est la vitesse d'écoulement du liquide ou, si l'on peut dire, la concentration actuelle du réducteur par rapport à l'oxydant qui modifie le rythme de la réaction rédox. Si l'on fait tomber rapidement dans la liqueur à réduire une solution diluée de réactif, on n'obtient pas la même courbe que si l'on faisait agir, mais lentement, une solution concentrée.

Wursmser lui-même dans ses recherches sur le système rédox glucose-ferricyanure avait dit : « Il résulte « de la lenteur avec laquelle l'équilibre s'établit, que la « forme de courbe de titrage varie avec la durée de ce « titrage ».

Les tracés obtenus par Wurtz comportent des courbes rédox en forme d'S droit au lieu d'être en S couché. L'explication se trouve dans le fait que la réaction est complexe et formée de la suite de deux réactions, l'une ayant pour pivot la réduction cuivrique-cuivreux, l'autre ayant pour pivot la destruction du sel de Seignette en solution alcaline. A chacune de ces transformations correspond une constante K. Si les deux constantes K_1 et K_2 sont très différentes, la courbe est en forme de S droit. C'est bien ce que nous observons ici, dans ce cas particulier.

Nous pouvons donc conclure que les deux transformations rédox irréversibles comportent des coefficients très différents, ce qui explique la disparition complète du cuivre cuivrique dans la première partie de la réaction Wurtz (3).

Si nous avons rappelé avec quelques détails ces faits fondamentaux, c'est que dans les courbes que nous avons

observées, nous retrouvons des caractères voisins qui entraînent par conséquent des interprétations parallèles.

Nous allons résumer maintenant les résultats qu'a obtenus Wurtz dans le système sucre-liqueur de Fehling et en tirer les conclusions avant d'aborder nos recherches sur d'autres complexes cuivriques.

ÉTUDE
DU SYSTÈME LIQUEUR DE FEHLING
SUCRES RÉDUCTEURS

La liqueur de Fehling, sous l'action d'un sucre réducteur, voit ses ions cuivriques se transformer en ions cuivreux et voit par conséquent la couleur bleue intense que lui procuraient les premiers, disparaître progressivement et laisser la place à la couleur jaunâtre due à la caramélisation du sucre en excès par la solution fortement alcaline. Mais rien ne prouve que la liqueur ainsi décolorée n'a plus aucune action sur le réducteur.

Il ne faut pas envisager uniquement l'action des ions cuivriques sur le réducteur. La liqueur de Fehling réduite, renferme un excès de sel de Seignette et une grande quantité de soude. L'étude électrométrique a montré qu'une affusion supérieure de glucose agissait sur la liqueur de Fehling : la courbe qui s'enregistre automatiquement le prouve, car elle dessine un S très régulier, la première branche correspondant à l'élimination du Cu semble se raccorder parfaitement à la deuxième. C'est pour savoir ce qui se passe dans cette deuxième partie que Wurtz a mis en jeu deux méthodes :

« L'une chimique, employant les réactifs de l'analyse « courante, l'autre physique, basée sur la variation du « potentiel au cours de la réaction ».

La première méthode consiste à utiliser la réaction de Fenton, légèrement modifiée. Elle révèle la présence de l'acide tartrique dans le sel de Seignette ; on peut donc le caractériser au fur et à mesure de la réaction : glucose-liqueur de Fehling.

« On neutralise par une petite quantité de SO^4H^2 au « 1/10^e 2 cc. de la solution alcaline de Fehling ; on « ajoute 2 cc. de solution de SO^4Fe et quelques gouttes « d'H^2O^2 ; l'addition d'une petite quantité de KOH fait

« apparaître une coloration bleue-violette foncée caracté-« ristique de l'acide tartrique ».

Wurtz a fait deux expériences successives qui ont permis de conclure sur l'action variable des sucres sur la liqueur de Fehling : 5 cc. de solution tartrique mis en contact et à l'ébullition avec 1 cc. de solution de glucose à 0,5 %, la réaction de Fenton est positive. Wurtz avait d'ailleurs remarqué que le liquide jauni s'éclaircissait par l'addition de quelques gouttes de SO^4H^2.

La deuxième expérience consiste à faire agir une quantité beaucoup plus importante de glucose. 2 cc. de solution tartrique seulement avec 8 cc. de solution de glucose à 0,5 %. Cette fois-ci la réaction de Fenton est négative et le liquide ne s'éclaircit plus par SO^4H^2.

La conclusion à tirer est donc que le glucose en milieu alcalin, détruit le sel de Seignette et que, de son côté le sel de Seignette ne joue pas seulement le rôle passif de support du complexe cuivrique mais joue aussi un rôle actif vis-à-vis du glucose. Donc, l'action complète d'un sucre sur la liqueur de Fehling se résume en deux phénomènes successifs : oxydation du sucre par le cuivre, destruction du sel de Seignette par le sucre. Cette seconde phase de la réaction qui se produit en liqueur incolore n'avait pas encore été signalée.

Mais, pour déterminer la fin réelle de la réaction rédox totale, quelles seraient les meilleures méthodes ? Le dosage classique par la liqueur de Fehling, s'arrête à la disparition des ions cuivriques, ce qui correspond à la moitié de la réaction totale. On pourrait aussi agir par tâtonnement, en dosant l'acide tartrique et en notant le moment de sa disparition ; mais ce serait une méthode trop peu précise.

La méthode électrométrique à laquelle il faut avoir recours donne seule un aperçu complet de la réaction. Les résultats que Wurtz a obtenus montrent que la variation de potentiel dans cette réaction est due à l'action combinée du sel de Seignette et de la potasse de la liqueur B de Fehling sur le glucose. En effet, une solution de glucose tombant dans de la potasse ou du sel de Seignette séparés, ne produit aucune variation de tension, alors que si elle tombe dans la solution tartrique alcalinisée, une chute de potentiel s'amorce puis tend peu à peu vers la même limite que dans le tracé complet par la liqueur de Fehling entière. D'après le graphique de Wurtz on remarque que la chute de potentiel est d'abord brusque, puis

devient plus lente, s'accélère à nouveau et tend enfin vers une limite. La décoloration de la liqueur a été vue au point d'inflexion. Puisque à partir de ce moment le potentiel varie encore, c'est bien que la potasse et le sel de Seignette réagissent encore sur le sucre.

L'action des ions cuivriques correspond à la fixation d'un électron qui tire son origine de l'oxydation du glucose sans doute par étages. La potasse contribue par ailleurs à faciliter la dégradation du sucre en un mélange « mal connu de composés. Enfin, on peut admettre que « ce sont ces composés qui réagissent sur le sel de « Seignette ».

La forme de la courbe autorise à assimiler le complexe de l'oxydation par la liqueur de Fehling, à une suite de deux phénomènes d'oxydations. Enfin, cette action totale d'un sucre sur la liqueur de Fehling est fonction des constituants de cette liqueur, lorsqu'elle semble être réduite, c'est-à-dire qu'elle est décolorée, la réaction se poursuit encore et ne se termine que quand le sucre a décomposé tout le sel de Seignette.

Cette réaction pouvant se concrétiser en un graphique, il s'ensuit que l'on peut connaître la quantité vraie de sucre nécessaire pour l'oxydation totale, ce qu'aucune autre méthode ne donne. Il s'ensuit également que l'on peut établir un parallèle entre différents réducteurs par rapport à un même oxydant et de chacun d'eux établir ainsi une grandeur caractéristique de la réaction.

Ainsi Wurtz a choisi en outre du glucose 6 sucres principaux parmi les réducteurs, l'arabinose, le dextrose, le lévulose, le galactose, le maltose, le lactose. Dans une étude approfondie il a mis à jour leur action sur un même oxydant : la liqueur de Fehling. Par un ensemble de graphiques, par un tableau comparatif, il a établi une relation entre chacun d'eux, et à l'aide de la grandeur caractéristique qu'il a pu leur attribuer, les a classés suivant leur pouvoir réducteur spécifique.

Nous avons, pour notre compte personnel, repris cette étude. Mais, au lieu de nous contenter du système sucre réducteur-liqueur de Fehling, nous avons voulu savoir si les autres complexes cuivriques composant en particulier les liqueurs de Violette, d'Ost et de Barfoed, réagissent de la même façon sous l'action des sucres et d'autres réducteurs.

La différence de composition du complexe, la différence surtout de PH des nouvelles liqueurs, n'apportent-

elles pas une modification à cette réaction d'oxydo-réduction ?

D'autre part, ayant voulu également sortir du domaine des sucres pour prendre d'autres réducteurs, même dans la chimie minérale ; l'intervalle E_1-E_2 de ces réducteurs dont nous avons parlé plus haut, n'influencera-t-il pas cette réaction d'oxydo-réduction ?

Dans les chapitres qui vont suivre, nous avons groupé toutes nos recherches. Nous avons utilisé la méthode électrométrique et l'enregistrement automatique du graphique. Nous nous sommes efforcé de nous mettre dans les meilleures conditions possible pour que les différents complexes cuivriques réagissent sur les réducteurs employés et que ceux-ci présentent toujours une action fixe et bien déterminée.

DEUXIEME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

RÉDUCTION PAR LES RÉDUCTEURS MINÉRAUX

L'action de réducteurs minéraux a été bien étudiée par de nombreux auteurs, d'abord du point de vue de la chimie pure, puis du point de vue de la physico-chimie.

Les méthodes par oxydation et réduction forment un chapitre tout à fait classique de l'analyse : l'oxydation permanganique, chromique, la réduction par le chlorure stanneux constituent des exemples de réactions rédox la plupart du temps irréversibles et qui sont à la base de méthodes rigoureuses de dosage. Chacune d'entre elles, cependant, est valable pour un certain nombre de substances, et non pour toutes ; ou bien est sous la dépendance des conditions de la réaction, telles que l'acidité, la température, la concentration.

Sont à la base de toutes les réactions rédox couplées, réversibles ou non, les équations (4), (5) et (6) de la page 16. Le facteur dominant est le terme Eo donnant la tension où les deux phases oxydées et réduites coexistent à parties égales :

$E_o = 0{,}180$ volts dans l'équilibre $Cu^{++} + e = Cu^{+}$

$E_o = -0{,}426$ volts dans l'équilibre $Sn^{++++} + 2e = Sn^{++}$ (HCl

Les sels stanneux réduisent les sels cuivriques en sels cuivreux :

$$Sn^{++} + 2Cu^{++} = Sn^{++++} + 2Cu^{+} + Q$$

$$+ 0{,}426 \text{ v.} \qquad + 0{,}180 \text{ volts}$$

Excès de tension : 0,246 volts.

Cette tension correspond à une chaleur de réaction Q qui, pour deux électrons mis en jeu est :

$$E_h = \frac{\Delta\Phi}{2F} = \frac{Q \times 4{,}18}{2 \times 96.500} = 0{,}246 \text{ volts}$$

$\Delta\Phi$ étant la variation de l'énergie libre,

F = le Faraday,

4,18 l'équivalent mécanique de la calorie.

On trouve :

Q = 11.400 calories par atome-gramme d'étain.

La réaction se produit donc dans le sens de la formule sus-indiquée.

Pour préciser l'influence des conditions de la réaction comme l'acidité, la concentration, Thiesse (7) a été conduit à représenter graphiquement les domaines de PH dans lesquels certaines réactions sont possibles ou non. Nous avons voulu, dans une certaine mesure, préciser ainsi l'action de quelques réducteurs minéraux sur les complexes cuivriques, en étudiant l'action du sulfite de soude, de l'hydrosulfite de soude et de l'hydroxylamine sur le passage du cuivre cuivrique en cuivre cuivreux.

Le sulfite de soude. — Nous avons employé le sulfite de soude anhydre en solutions à 1 pour mille et à 5 pour mille. Ce corps est un réducteur puissant, il se combine à l'oxygène pour se transformer en sulfate.

En solution à 1 pour mille il réduit les complexes cuivreux donnant un précipité brun-vert soluble s'il y a excès de réactif. A ce moment la liqueur est complètement décolorée.

En solution à 5 pour mille il provoque l'apparition d'un précipité brun foncé qui se transforme au fur et à mesure en un précipité rouge qui va en s'éclaircissant jusqu'à prendre la couleur très belle du précipité d'oxydule. C'est à ce moment-là que la courbe électrométrique décrit brusquement son palier horizontal. Le précipité fonce ensuite pour prendre sa teinte finale rouge-brun. La tension n'atteint jamais de limite : nous avons mesuré jusqu'à — 1412 millivolts.

L'HYDROSUFILTE DE SOUDE. — Rappelons que ce réducteur considéré cependant comme puissant, ne réduit aucune des liqueurs cuivriques : Fehling (sauf à très fortes concentrations), Ost et Barfoed. Nous n'avons eu de résultats réguliers qu'avec la liqueur de Violette. Nous avons soumis la réduction de cette liqueur à la méthode électrométrique. Pour cela nous avons fait agir l'hydrosulfite de soude, sur 10 cc. de liqueur de Violette diluée au demi. Nous remarquons qu'il faut 85 cc. de solution d'hydrosulfite à 1 %, c'est-à-dire 850 mmg. d'hydrosulfite. C'est une très grande quantité. A ce moment-là on ne peut plus utiliser pour son écoulement le tube capillaire, mais un tube à écoulement plus rapide. Nous avons pu faire l'enregistrement graphique. La courbe obtenue ressemble beaucoup aux courbes d'oxydo-réduction précédentes, tout en présentant certaines nuances. La première branche est assez grande, et le dernier angle se forme brusquement semblant présenter même une cassure. Le palier se forme quand le précipité rouge d'oxydule de cuivre se transforme en précipité brun.

Les tensions limites sont : $E_1 = -454$ mv.
$E_2 = -640$ mv.

L'hydrosulfite de soude réduit aussi la liqueur de Fehling, mais il faut une très grande quantité de réducteur par rapport à la liqueur oxydante. Nous avons opéré également pour l'enregistrement électrométrique avec des solutions d'hydrosulfite à 2,5, 5, 7,5, et 10 pour mille. Dans tous les cas, il y a réduction totale de la liqueur de Fehling, mais il faut une très grande quantité de réactif.

Pour la solution d'hydrosulfite à 2,5 pour mille :
$E_1 = -310$; $E_2 = -638$; $\Delta E = 328$ mv.

Pour la solution à 5 pour mille :
$E_1 = -308$; $E_2 = -615$; $\Delta E = 307$ mv.

Pour la solution à 7,5 pour mille :
$E_I = -307$; $E_2 = -598$; $\Delta E = 291$ mv.

Pour la solution à 10 pour mille :
$E_I = -312$; $E_2 = -637$; $\Delta E = 325$ mv.

Les liqueurs d'Ost et de Barfoed ne sont pas réduites par les solutions d'hydrosulfite de soude. La liqueur d'Ost présente quelques fois une réduction, mais elle n'est jamais totale. La liqueur de Barfoed ne semble pas se modifier par l'addition de ce réducteur.

Ayant étudié assez à fond l'action de l'hydrosulfite de soude pour en déterminer son pouvoir réducteur par rapport aux complexes cuivriques, il nous semble opportun de lui consacrer quelques pages spéciales dans le présent chapitre.

L'hydroxylamine. — Nous l'avons utilisée en solution à 1 %. Elle s'attaque très bien au cuivre complexe, le précipitant à l'état d'oxydule et la courbe enregistrée est une courbe d'oxydo-réduction. La réduction se fait d'une façon analogue pour les trois liqueurs.

Les tensions sont pour la liqueur de Fehling :
$E_I = -298$; $E_2 = -494$; $\Delta E = 196$.

Pour la liqueur d'Ost :
$E_I = -135$; $E_2 = -378$; $\Delta E = 243$.

Pour la liqueur de Barfoed :
$E^I = +128$; $E_2 = -290$; $\Delta E = 418$.

ÉTUDE D'UN RÉDUCTEUR MINÉRAL
HYDROSULFITE DE SOUDE

L'étude de l'action réductrice de l'hydrosulfite de soude a été entreprise par Mlle Dubois dans sa thèse sur « l'étude physico-chimique des tartrates complexes : K-Na-Fe ; Na-Ni ». Mettant à profit toutes les indications qu'elle a ainsi pu nous fournir, nous avons étudié l'action de ce réducteur sur les complexes cuivriques.

L'hydrosulfite de soude $S^2O^4Na^2$, $2H^2O$ — PM = 210, a été découvert par Schoubin, puis isolé par Schutzenberger. Moissan en fit la synthèse confirmant la formule $S^2O^4Na^2$ $2H^2O$ déjà proposée par Bernthsen. D'autres travaux exécutés ultérieurement par Stock, Meyer et Rosenheim, n'ont fait que la confirmer.

Préparation et synthèse :

En mettant en présence de l'hydrure de sodium avec le gaz sulfureux, on observe un dégagement d'hydrogène alors qu'il s'est formé de l'hydrosulfite :

$$2\,NaH + 2\,SO^2 = S^2O^4Na^2 + H^2$$

Mais la préparation courante de l'hydrosulfite est celle qui utilise la réduction du sulfite acide de sodium en solution aqueuse. Les réducteurs sont nombreux : le zinc est un des plus employés :

$$4\,SO^3HNa + Zn = S^2O^4Na^2 + SO^3Zn + SO^3Na^2 + 2H^2O$$

Propriétés physiques :

Une fois purifié par simple cristallisation dans l'eau, l'hydrosulfite de soude se présente sous l'aspect de fines aiguilles incolores. Il n'est pas très stable à l'air, surtout

à l'air humide et il se transforme assez rapidement en s'oxydant :

$$S^2O^4Na^2 + O = S^2ONa^2$$

Il est assez soluble dans l'eau (22 % environ), mais ses solutions sont peu stables. Si on augmente la température ou si on augmente la concentration, la solution se trouble et du soufre amorphe précipite. L'addition d'une petite quantité de soude le stabilise. *Nous avons donc toujours opéré à froid et en milieu légèrement alcalin.*

Afin d'identifier l'hydrosulfite de soude, il suffit de chauffer jusqu'au rouge naissant le sel dans une capsule de nickel ou de porcelaine ; le sel d'abord se déshydrate, puis fond et brûle donnant une flamme bleue caractéristique.

Propriétés chimiques :

Son pouvoir prédominant est son pouvoir réducteur. En solution aqueuse, s'il est en contact d'oxygène libre, les réactions qui se passent sont les suivantes. Elles ont été données par Meyer :

$$S^2O^4Na^2 + O^2 + H^2O = SO^2HNa + SO^4HNa$$
$$S^2O^4Na^2 + O + H^2O = 2\,SO^3HNa$$

C'est la première réaction qui semble l'emporter.

Brunch a étudié le pouvoir réducteur de l'hydrosulfite sur les sels métalliques.

Un sel ferrique donne un sel ferreux.

Les sels d'aluminium donnent un précipité d'alumine.

Les sels de Bi et Hg donnent un précipité du métal.

Pour les sels de plomb, si on opère en solution neutre ou légèrement acide, le précipité de plomb obtenu est directement proportionnel à la quantité d'hydrosulfite ajoutée.

L'anhydre arsénieux lui aussi est attaqué. L'oxygène entre en réaction : l'As précipite, il faut opérer cependant en milieu chlorhydrique.

En sortant du domaine minéral pour entrer dans le domaine organique, nous remarquons que l'hydrosulfite, en tant que réducteur, est toujours fidèle. C'est un décolorant énergique : le tournesol est décoloré, l'indigo bleu devient de l'indigo blanc que les bases peuvent dissoudre.

Formules de constitution.

Les auteurs ne sont pas d'accord pour établir la formule développée de l'hydrosulfite de soude.

Lorenz et Samuel par exemple, d'après l'absorption des solutions par des longueurs d'onde plus petites que 2.200 Å établissent comme formule :

$$\begin{matrix} O = S - ONa \\ O = S - ONa \end{matrix}$$

Deiner et Ebotner au contraire, étant donné que l'hydrosulfite se comporte souvent comme un mélange de sulfite acide SO^3HNa et de sulfoxylate acide SO^2HNa ou de thiosulfate $S^2O^3Na^2$ et de pyrosulfite $S^2O^5Na^2$, prétendent que la vraie formule est :

$$Na^2 \begin{bmatrix} O & SO \\ O & O \end{bmatrix} S$$

Action sur les aldéhydes.

Il se forme deux produits d'addition instables.

Avec le formol, par exemple :

$$2\,H - C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix} + S^2O^4Na^2 + 4\,H^2O =$$

$$H \begin{matrix} \swarrow OH \\ \searrow CH \\ \searrow SO^3Na \end{matrix} , H^2O + H \begin{matrix} \swarrow OH \\ \searrow CH \\ \searrow SO^2Na \end{matrix} , 2\,H^2O$$

Nous voyons que l'un des corps est identique à celui donné par le bisulfite.

Action de HCl.

En opérant en solution concentrée :

$$S^2O^4Na^2 = SO^3Na^2 + SO$$
$$SO + SO = SO^2 + S$$
$$SO + S + H^2O = SH^2 + SO^2$$

En résumé, on peut conclure que l'hydrosulfite peut être

regardé comme un produit de condensation de SO^3H^2 avec SO^2H^2 et on peut écrire la formule :

$$SO^2H^2 + SO^3H^2 = H^2O + S(OH) - O - SO^2H$$

Applications aux systèmes rédox.

C'est Wurmser qui a étudié cette question.

L'hydrosulfite de soude réagit suivant l'équation :

$$Na^2S^2O^4 + 2H^2O = 2SO^3NHa + H^2$$
$$S^2O^4 + 2H^2O = 2HSO^3 + H^2$$

La pression d'équilibre de l'hydrogène dans une solution acide hydrosulfite-bisulfite est très élevée. D'après Jellinck, elle est indépendante de la concentration en ions hydrogène et elle s'élève à deux atmosphères quand les ions HSO^3, S^2O^4 sont tous deux à la concentration normale. On a donc : rH2 = — 0,3 à 20° C. Mais en milieu acide, la solution n'est pas stable : l'acide hydrosulfureux est mis en liberté, le liquide se teinte et se décompose ensuite très rapidement.

$$2H^2S^2O^4 = H^2S^2O^3 + H^2S^2O^5$$
$$H^2S^2O^3 = H^2SO^3 + S$$
$$H^2S^2O^3 + H^2O = 2H^2SO^3$$

« En solution alcaline, le potentiel d'une électrode sulfite-hydrosulfite, ne correspond pas aux potentiels calculés d'après les déterminations en solutions acides. Le potentiel est sensiblement indépendant de la concentration en ions SO^3. Une autre réaction électrochimique paraît se produire et cette réaction est encore inconnue. D'autre part, même en milieu alcalin, l'hydrosulfite est un mauvais agent de titrage parce que l'action rapide est prolongée par une action lente due à l'oxydation des produits formés primitivement ».

Mais, même avec ces défauts, nous avons cependant voulu mettre à profit ses propriétés réductrices énergiques. Nous avons utilisé comme liqueur oxydante la liqueur de Fehling formule Violette.

ÉTUDE SYSTÉMATIQUE DU POUVOIR RÉDUCTEUR DE L'HYDROSULFITE DE SOUDE

Mlle Dubois a essayé par des réactions qualitatives et quantitatives, l'action de ce corps sur le permanganate de potasse, sur le Fehling, sur les complexes tartrates Na-Ni. Résumons ici ses recherches et les résultats qu'elle a obtenus.

1) — Réaction permanganate de K — hydrosulfite :

Elle a opéré d'abord avec une concentration assez forte d'hydrosulfite de soude : 0,5 à 2 %. Cette solution étant dans la burette, on la fait tomber goutte à goutte dans une solution de permanganate. Mais un précipité brun qui se forme empêche d'observer la fin de la réaction.

La concentration de l'hydrosulfite a été alors abaissée de 1 pour mille à 1 pour dix mille, et celle du permanganate à 5 pour 100.000. Cette fois-ci il n'y a plus de précipité brun, mais une série de teintes, qui passent de l'une à l'autre avec beaucoup de transition. En faisant la manganimétrie à l'envers : MnO^4K dans le bêcher, on observe que « la couleur violacée du permanganate s'atténue, vire au rose, passe par des teintes feuille morte d'intensité « croissante, puis décroissante, et assez brusquement par « l'addition d'une ou de deux gouttes d'hydrosulfite, la « teinte vire au jaune verdâtre qui vire ensuite peu à « peu au vert plus foncé. »

Ce changement de teinte aboutissant au jaune verdâtre est net et on peut le prendre pour indiquer la fin de la réaction.

L'élévation de température ne donne pas une réaction plus sensible, au contraire ; il vaut donc mieux opérer à froid. L'oxydation par le permanganate rendu légère-

ment alcalin (pour qu'il soit de même PH) que l'hydrosulfite stabilisé par de la soude) peut s'exprimer par la réaction :

$$2\ MnO^4\ K + 2\ KOH = 2\ MnO^4\ K^2 + H^2\ O + O$$

L'hydrosulfite qui se trouve en présence prend l'oxygène et devient :

$$S^2\ O^4\ Na^2 + O + H^2\ O = 2\ SO^3\ Na\ H$$

Son oxydation totale serait :

$$S^2\ O^4\ Na^2 + 2Na\ OH + 3O = 2\ SO^4\ Na^2 + H^2\ O$$

réaction où l'on remarque la nécessité de 3 atomes d'oxygène pour oxyder une molécule d'hydrosulfite. Il s'ensuit donc qu'il faut 6 molécules de permanganate pour oxyder une molécule d'hydrosulfite. Puisqu'on opère avec une solution de permanganate à 5 pour 100.000 et une solution d'hydrosulfite à 2 pour 100.000,

1 cc. de $MnO^4\ K$ contient 0,05 mmgr. de $MnO^4\ K$

1 cc. d'hydrosulfite contient 0,2 d'hydrosulfite avec $2\ H^2\ O$

Les réactions quantitatives ont montré que 6 molécules de permanganate correspondent non plus à une, mais à 1,8 molécules d'hydrosulfite, cela signifie que le produit employé n'est pas un produit pur, ce qui n'a rien d'étonnant, vu sa facile altérabilité, mais qu'il contiendrait 1 gr. de produit pur pour 1,5 du produit commercial.

2) — Réaction hydrosulfite-Fehling.

Sur la liqueur de Fehling formule de Bertrand, l'addition d'hydrosulfite aux concentrations précédentes, ne donne aucune réduction ; nous avons essayé une solution beaucoup plus concentrée (1 %). A ce moment-là la liqueur de Fehling est entièrement réduite, et il se forme le précipité caractéristique d'oxydule de cuivre.

La liqueur de Fehling formule de Violette, c'est-à-dire 2 fois plus concentrée, est encore plus facilement réductible. Nous avons fait une étude systématique de l'action de l'hydrosulfite sur cette liqueur. C'est celle que nous exposons plus loin.

3) — Réaction hydrosulfite-tartrate-Na-Ni.

La réduction du tartrate complexe Na-Ni est possible, mais dans certaines conditions très bien réglées. La principale est l'alcalinité. Mlle Dubois écrit « prenons deux « cc. de la solution de tartrate de Ni ; ajoutons 1 cc. de « lessive de soude à 40 %, la solution n'est pas stable à « chaud. Elle précipite l'hydrate Ni $(OH)^2$ sous forme « d'hydrate gélatineux blanc-verdâtre. Ajoutons la lessive « de soude goutte à goutte (28 gouttes par cc.).

« Pour 1 cc. et 6 gouttes = réduction à chaud.

« Pour 1 cc. et 7 gouttes la liqueur est stable avec « réduction par l'hydrosulfite.

« Pour 1 cc. et 8 gouttes plus de réduction.

« A 2 cc. de tartrate de Ni, il faut donc ajouter 1,25 cc. « de lessive de soude. L'action de l'hydrosulfite est nettement différente de la réduction par instabilité, à chaud : « on obtient de petits grains verdâtres et très denses, « l'hydrate n'est plus gélatineux ».

ÉTUDE SYSTÉMATIQUE DE L'ACTION DE L'HYDROSULFITE DE SOUDE SUR LA LIQUEUR DE VIOLETTE

Toute une série d'essais a été effectuée, où nous avons fait varier les conditions de la réaction : principalement la concentration de l'hydrosulfite.

Nous avons opéré suivant la technique de Bertrand : 10 cc. de liqueur de Violette diluée, ébullition 3 minutes au réfrigérant ascendant. On laisse reposer la solution on décante, on recueille le précipité d'oxydule formé, on le dissout dans la solution ferrique, et on dose l'excès de fer par le permanganate. Les concentrations d'hydrosulfite employées sont : 0,1 %, 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1 %.

Aux trois premières concentrations, le cuivre est réduit et se précipite sous forme de Cu^2O rouge-brique, mais la liqueur ne se réduit jamais totalement, même avec un grand excès de réactif. A partir de la concentration de 0,75 % le mode de réduction n'est plus le même. Le précipité formé n'a plus la même apparence, il est jaune, et se forme en grande quantité, dès l'addition des premières gouttes. L'ensemble des courbes tracées ci-dessous montre par leur montée et leur palier que, à n'importe quelle concentration d'hydrosulfite, si celui-ci est ajouté dans les proportions de 10 mmgr environ, pour 10 cc. de Violette, il n'y a plus au-delà qu'une réduction très lente, et par conséquent très difficilement sensible.

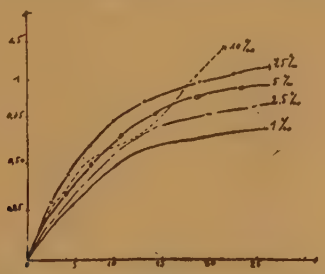

FIG. 1.

Pour avoir une réduction totale de la liqueur de Violette, il faut ajouter des doses massives d'hydrosulfite (concentration allant jusqu'à 20 %). A ce moment-là on assiste graduellement à la décoloration, et pour une très grande quantité d'hydrosulfite ajouté, tout le Cu de la solution est précipité.

Réduction de la liqueur de Violette par l'hydrosulfite 1 °/oo

cc. Violette 1/2	cc. Hydrosulfite	mmgr. Hydrosulfite	cc. MnO^4K
10 cc.	5 cc.	5	0,30
10 cc.	10 cc.	10	0,55
10 cc.	15 cc.	15	0,60
10 cc.	20 cc.	20	0,65
10 cc.	25 cc.	25	0,675

En ajoutant très peu de réactif, (quantité plus petite que 4 cc.) on n'obtient pas de précipité de Cu^2O mais un précipité vert gélatineux qui, sur le filtre de Bertrand se dissout dans l'eau bouillante, démasquant la très petite quantité d'oxydule de Cu également formée.

Réduction de Violette par l'hydrosulfite à 2,5° /oo

cc. Violette	cc. Hydrosulfite	mmgr. Hydrosulfite	cc. MnO^4K
10 cc.	1,5 cc.	3,75	0,30
10 cc.	3 cc.	7,5	0,50
10 cc.	5 cc.	12,5	0,65
10 cc.	8	20	0,75
10 cc.	10,3 cc.	25,75	0,75

Pour que le précipité vert ne se forme plus, il faut ajouter ici plus de 3 cc. de solution réductrice.

Réduction de Violette par l'hydrosulfite à 5°/oo

cc. Violette	cc. Hydrosulfite	mmgr. Hydrosulfite	cc MnO^4K
10 cc.	1/2	2,5	0,25
10 cc.	1	5	0,40
10 cc.	1,5	7,5	0,55
10 cc.	2	10	0,65
10 cc.	3	15	0,80
10 cc.	5	25	0,85

Par de l'hydrosulfite à 7,5°/oo

cc. Violette	cc. Hydrosulfite	mmgr. Hydrosulfite	cc. MnO^4K
10 cc.	0,25	1,875	0,25
10 cc.	0.5	3,75	0,40
10 cc.	1	7,5	0,65
10 cc.	2	15	0,85
10 cc.	3	22,5	1
10 cc.	5	37,5	1,2

Par de l'hydrosulfite à 10°/oo

cc. Violette	cc. Hydrosulfite	mmgr. Hydrosulfite	cc. MnO^4K
10 cc.	0,3	3	0,30
10 cc.	0,6	6	0,50
10 cc.	0,9	9	0,60
10 cc.	1,1	11	0,65
10 cc.	1,4	14	0,75
10 cc.	1,8	18	0,95
10 cc.	2,2	22	1,25
10 cc.	3	30	1,70
10 cc.	4	40	2
10 c.c	5	50	2,3
10 cc.	7	70	2,7

La liqueur de MnO^4 K utilisée était à 0,5 % et titrait 9 mmgr, 771 de Cu par cc.

Seule la solution à 1 % peut décolorer complètement la liqueur. En opérant sur 1/2 cc. de Violette additionné de 1/2 cc. d'eau, il faut environ 4 cc. de solution d'hydrosulfite à 1 %. On observe, en ajoutant un excès de réducteur, une teinte brune se former dans la liqueur.

Nous avons recherché également si la concentration molaire du Cu intervenait dans la réaction. 5 cc. de Violette dilués successivement, à 1/2, 1/4, 1/10 sont traités par une même quantité de solution d'hydrosulfite.

Pour des dilutions de l'ordre de 1/2, 1/4, la proportion de Cu^2 O persiste de 3 à 10 % près ; pour une dilution plus grande, la réduction devient beaucoup plus capricieuse et finit par devenir nulle.

Il faudrait donc conclure que dans *certaines conditions bien définies*, les grandes propriétés réductrices de l'hydrosulfite pourraient être mises à profit. Un étalonnage comme celui qu'a fait Bertrand pour le glucose rendrait son emploi précieux. Nous l'avons fait en prenant comme réducteur étalon, une solution de glucose à 0,5%. Dans un premier essai, nous avons opéré sur 1 cc. de Violette dilué au 1/4. Nous avons fait agir successivement, en dosant le cuivre précipité chaque fois : 2 cc., 1 cc. 75, 1 cc. 5 de glucose à 0,5 %. Parallèlement, 2 cc., 1,75 cc., 1,5 cc. d'hydrosulfite à 1 %. Pour une si petite quantité de Violette, le glucose s'est montré d'une action assez capricieuse : étant en très petite quantité, le Cu^2 O, mélangé avec un peu d'hydrate cuivrique, n'était pas facilement dosable. En augmentant la quantité de Violette, nous n'avons pas obtenu de meilleurs résultats. Il restait alors à augmenter seulement la quantité de réducteur ; les résultats sont à peu près constants.

	cc. MnO^4 K	mmgr. MnO^4 K
1/2 cc. Violette + 1/2 cc. eau + 2 cc. glucose 0,5%	2	0,2
1/2 cc. Violette + 1/2 cc. eau + 1,75 cc. glucose 0,5%	1,8	0,205
1/2 cc. Violette + 1/2 cc. eau + 1,80 cc. glucose 0,5%	1,5	0,2
1/2 cc. Violette + 1/2 cc. eau + 6 cc. Hydro 1%	2,1	0,323
1/2 cc. Violette + 1/2 cc. eau + 5 cc. Hydro 1%	1,7	0,34
1/2 cc. Violette + 1/2 cc. eau + 3 cc. Hydro 1%	1	0,33

En résumé, puisque l'hydrosulfite a un pouvoir réducteur beaucoup plus grand que les sucres et que d'autre part, en les mettant dans certaines conditions de concentration et d'alcalinité, ils donnent des résultats à peu près constants, nous avons pu le faire agir sur les complexes cuivriques étudiés dans notre ouvrage et enregistrer également son action, par la méthode électrométrique.

CHAPITRE II

RÉDUCTION PAR LES RÉDUCTEURS ORGANIQUES

Les propriétés réductrices des fonctions de la chimie organique ne sont pas l'apanage des seules fonctions aldéhydiques et cétoniques. En nous basant sur les révélateurs photographiques qui sont des réducteurs choisis par une longue et minutieuse expérience pour la douceur et la régularité de leur action, nous trouvons un certain nombre de fonctions que nous avons prises ici comme type. Bien entendu la liste n'est pas close : elle s'allongera par l'introduction des corps à fonctions complexes : tannins, matières colorantes, etc... Nous présentons ici une liste très courte, très incomplète, destinée seulement à voir si la réaction rédox se produit régulièrement ou non. Les corps que nous avons employés sont les suivants :

Fonction halogénée :	chloroforme $CH\,Cl^3$
Aldéhyde :	aldéhyde éthylique $CH^3\,CHO$
	glucose $C^6\,H^{12}\,O^6$
	galactose id.
Fonction cétone :	lévulose id.
aminée :	paraphénylène diamine $C^6H^4\,(NH^2)$
quinone :	hydroquinone $C^6\,H^4\,(OH)^2$
phénol-amine :	génol $C^6\,H^4\langle^{NH^2\,CH^3}_{OH}$

Nous allons décrire les réactions produites par ces réducteurs sur les liqueurs cupriques énumérées plus haut.

Le chloroforme. — En solution à 0,5 %, il réduit bien la liqueur de Fehling. Les tensions sont :

$$E_1 = -175 \qquad E_2 = -628 \qquad \Delta E = 453 \text{ mv.}$$

Mais la solution à 0,5 % ne réduit pas les liqueurs d'Ost et de Barfoed. Il faudrait augmenter la concentration du chloroforme ; on se heurte alors à son insolubilité dans l'eau. Son point d'ébullition étant très bas, on ne peut pas l'employer pur : tombant dans la solution bouillante des liqueurs oxydantes, il se volatiliserait aussitôt.

Le formol. — Nous avons utilisé le formol sous sa forme de soluté à 40 %. C'est un réducteur énergique. La réduction de la liqueur de Fehling provoque l'apparition du précipité jaune d'oxydule ; mais si on ajoute un plus grand excès de solution de formol, ce précipité jaune devient noir, surtout si l'on continue à chauffer assez fortement. A ce moment-là, la tension croit toujours et ne semble pas vouloir atteindre de limite. Au début de la réaction, la tension était égale à — 287 mv. Lorsque le précipité jaune-rouge cesse de se former, elle est de — 880 mv. Lorsque le précipité noir se forme, elle croît sans cesse, nous avons mesuré jusqu'à — 1.200 mv.

Pour la liqueur d'Ost, le précipité d'oxydule est rouge. Pour la liqueur de Barfoed, il est jaune. En observant minutieusement la réaction, on voit qu'à un moment donné tout le cuivre complexe est précipité, il ne se forme plus d'oxydule. Et cependant, en continuant l'addition du réducteur, la tension augmente toujours. Nous avons mesuré le E_2 final, dès que la liqueur était complètement décolorée. Les mesures ont donné pour la liqueur d'Ost au début et à la fin de l'opération :

$E_1 = -148 \quad E_2 = -180 \quad \Delta E = 332$ mv.

Pour la liqueur de Barfoed :

$E_1 = -190 \quad E_2 = 485 \quad \Delta E = 675$ mv.

Pour la liqueur de Fehling, le ΔE était 593 mv.

L'aldéhyde. — Nous avons employé l'aldéhyde éthylique. Elle réduit les liqueurs cuivriques à la concentration minima de 3 %. Il se forme d'abord un précipité blanc vert, puis pour une assez grande quantité d'aldéhyde, on voit un précipité jaunâtre. Nous n'avons pas pu faire l'enregistrement électrométrique : le spot a d'abord une dérive importante, puis il se déplace toujours vers la droite, semblant indiquer ainsi une augmentation de tension.

La liqueur d'Ost est encore moins bien réduite que la liqueur de Fehling. Nous avons essayé d'augmenter la concentration du réducteur. Nous avons opéré avec une solution d'aldéhyde à 5 %. La liqueur de Fehling se réduit bien. La liqueur d'Ost aussi, quoique plus lentement. La liqueur de Barfoed ne se réduit pas ; dans aucun cas, on ne peut obtenir une courbe d'oxydo-réduction régulière.

Le glucose. — L'action du glucose en solution à 0,5 % sur la liqueur de Fehling nous a donné ce que nous étions en droit d'attendre : une réaction régulière enregistrée sous la forme d'un S bien dessiné, à l'aide de l'appareil électrométrique. Nous ne nous étendrons pas : Wurtz, dans sa thèse, ayant étudié et donné tous les détails de ce phénomène. Nous avons mesuré les tensions au début, à la fin de la réaction et aussi en deux points principaux au cours de cette opération : là où le potentiel commence à croitre brusquement et là, au contraire, où il diminue pour tendre rapidement vers une limite. Pour cela, nous arrêtons l'écoulement du glucose, nous basculons le disjoncteur permettant d'introduire le potentiomètre dans le circuit, et nous mesurons la tension. Si AB représente la première branche de l'S, BC la deuxième, et CD la troisième, nous avons trouvé respectivement :

Au point A : E = — 280 mv. au point B : E = — 310 mv.

Au point C : E = — 560 mv. au point D : E = — 595 mv.

soit un ΔE de 315 mvolts.

Nous avons essayé ensuite l'action de cette même solution de glucose sur les liqueurs d'Ost et de Barfoed. On n'arrive jamais à une réduction totale : le glucose, très bon réducteur de la liqueur de Fehling voit ses propriétés nettement amoindries en présence des complexes cuivriques moins alcalins.

Lévulose. — La technique perfectionnée de Bertrand donne au glucose le même pouvoir réducteur que le lévulose ; en réalité, la liqueur initiale de Fehling n'offre pas cet avantage : le glucose paraissant être environ 8 % plus réducteur que le lévulose. La liqueur d'Ost, d'après les auteurs consultés : Salani, Fineschi par exemple, exagère cette différence ; la température joue un grand rôle ; une solution de lévulose à 30° est aussi ré-

ductrice qu'une solution de glucose à 48°,5 pour la même concentration. La liqueur de Barfoed est encore plus sensible au lévulose : c'est même le seul sucre qui la réduise totalement. Le lévulose ou fructose possède dans sa constitution une fonction oxyde de butylène. La fonction réductrice du lévulose est cétonique. En effet, l'oxydation conduit à la rupture de la molécule avec formation d'acide trioxybutyrique et d'acide glycolique La fonction réductrice située au point de scission est donc cétonique. Sa dégradation profonde conduit aux produits suivants : acide lactique, formique, acétique, etc., à la concentration de 2,5 pour mille. Le lévulose réduit bien les trois liqueurs de Fehling, d'Ost et de Barfoed. Les ions cuivriques se transforment et l'on voit le précipité d'oxydule de cuivre se rassembler tandis que les liqueurs pâlissent et finissent par devenir totalement incolores. Cet oxydule rouge pour la liqueur de Fehling, rouge aussi pour la liqueur d'Ost est jaune pour la liqueur de Barfoed. Les mesures de tension ont donné :

Pour la liqueur de Fehling :
$E_I = -310$ $E_2 = -637$ $\Delta E = 327$ mv.

Pour la liqueur d'Ost :
$E_I = -151$ $E_2 = -513$ $\Delta E = 362$ mv.

Pour la liqueur de Barfoed :
$E_I = +63$ $E_2 = -142$ $\Delta E = 205$ mv.

Nous avons à signaler ici que nous avons fait cette réduction, lévulose-liqueur de Barfoed, suivant un mode opératoire un peu spécial. Dans un chapitre précédent, nous avons dit, en effet, que l'important pour ces réactions d'oxydo-réduction, était d'opérer toujours à PH constant : que l'introduction du réducteur ou que l'ébullition trop prolongée vienne modifier ce PH, les mesures de tension au cours de l'opération, ne peuvent avoir d'interprétation simple. Ceci se passerait dans le cas de la liqueur de Barfoed, non pas que l'introduction du lévulose en modifie le PH, mais à cause de l'ébullition trop prolongée que nécessite ce réducteur qui, malgré tout, n'est pas très énergique. Si l'on opérait sans aucune précaution préalable, l'acide acétique — constituant principal de la liqueur — étant très volatil, aurait tendance à disparaître, entraînant ainsi une augmentation sensible du PH. Pour éviter ceci, nous avons opéré en tamponnant les milieux par de l'acétate de soude dans les proportions de

1 ou 2 %. Le PH du milieu étant ainsi stabilisé, la réaction se fait normalement et la mesure de tension peut se faire sans aucune cause d'erreur.

Le galactose. — Lui aussi réduit très bien la liqueur de Fehling, selon des E limites de —305 et —640 mv, c'est-à-dire avec un ΔE de 335 mv. Mais, s'il s'attaque également aux deux autres liqueurs, il ne va pas jusqu'à la réduction totale.

Le lactose, le maltose ont également les mêmes propriétés et de ce fait, ne peuvent être classés comme bons réducteurs.

Le paraphénylène diamine. — Nous l'avons utilisé en temps que constituant principal d'un révélateur photographique. La réaction est rapide et très régulière. Elle se passe à peu près de la même façon pour les 3 liqueurs. Les tensions mesurées sont : pour la liqueur de Fehling :

$E_1 = -245$ $E_2 = -405$ $\Delta E = 160$ mv.

Pour la liqueur d'Ost :

$E_1 = -135$ $E_2 = -250$ $\Delta E = 115$ mv.

Pour la liqueur de Barfoed :

$E_1 = +115$ $E_2 = -231$ $\Delta E = 346$ mv.

L'hydroquinone. — 1° associée au phosphate tribasique de soude. On obtient toujours le même précipité rouge d'oxydule de cuivre. Cependant, pour la liqueur de Barfoed, nous constatons une chose curieuse : avec un excès de réactif, le précipité bien caractéristique jaune rouge de Cu^2O, se redissout, donnant une liqueur à peu près incolore. Il faut donc penser que, au cours de la réaction, il se forme des corps divers, qui ont le pouvoir d'agir sur l'oxydule de cuivre pour le transformer en sel soluble inattaquable par le réducteur. La mesure des tensions a donné : pour la liqueur de Fehling :

$E_1 = -285$ $E_2 = -540$ $\Delta E = 255$ mv.

Pour la liqueur d'Ost :

$E_1 = -128$ $E_2 = -480$ $\Delta E = 352$ mv.

Pour la liqueur de Barfoed :

$E_1 = +160$ $E_2 = -347$ $\Delta E = 507$ mv.

2° associée au carbonate neutre de soude.

Nous opérons ici avec le révélateur lui-même non dilué. La réduction des trois liqueurs est totale. Pour les liqueurs de Fehling et d'Ost, la réduction donne lieu à un précipité ténu et rouge d'oxydule. Pour la liqueur de Barfoed, cet oxydule est jaune. Les tensions sont :

Pour la liqueur de Fehling :

$E_1 = -310$ $E_2 = -522$ $\Delta E = 212$ mv.

Pour la liqueur d'Ost :

$E_1 = -114$ $E_2 = -410$ $\Delta E = 296$ mv.

Pour la liqueur de Barfoed :

$E_1 = +118$ $E_2 = -392$ $\Delta E = 511$ mv.

Le génol. — La réduction semble ici être un peu moins nette. Pour les liqueurs d'Ost et de Fehling, le précipité d'oxydule de cuivre n'a pas l'aspect habituel. Il a d'abord une couleur noirâtre, pour devenir d'une teinte brique en fin de réaction. Les tensions sont :

Pour la liqueur de Fehling :

$E_1 = -310$ $E_2 = -535$ $\Delta E = 325$ mv.

Pour la liqueur d'Ost :

$E_1 = -120$ $E_2 = -414$ $\Delta E = 294$ mv.

Pour la liqueur de Barfoed :

$E_1 = +110$ $E_2 = -363$ $\Delta E = 473$ mv.

Le révélateur photographique normal. — C'est le révélateur au génol-hydroquinone. Sur la liqueur de Fehling, l'action est instantanée ; le précipité formé est jaune : $E_1 = -302$; $E_2 = -410$; $\Delta E = 108$ mv. Sur la liqueur d'Ost, la réaction semble devoir être un peu plus compliquée. La liqueur verdit d'abord, puis jaunit comme si elle tenait en suspension un genre d'oxydule colloïdal. Quelquefois, elle se trouble donnant un précipité jaune brun. La première branche AB de l'S est très courte. Nous avons fait trois mesures de tension : la première a été faite au point de départ. Elle est de 139 millivolts. La deuxième a été prise quand la liqueur fonce et verdit : elle est de 256 mvolts. La troisième enfin, quand la liqueur devient jaune : elle est de 434 mvolts. A ce moment-là, malgré l'affusion d'une plus grande quantité de réducteur, la tension ne varie plus.

Sur la liqueur de Barfoed, la réaction est presque instantanée, et le précipité d'oxydule formé, est jaune brun. Le tracé indique ici une branche finale très courte.

Cette réaction, pour la liqueur de Barfoed, mérite toutefois d'être faite dans des conditions bien précises. C'est

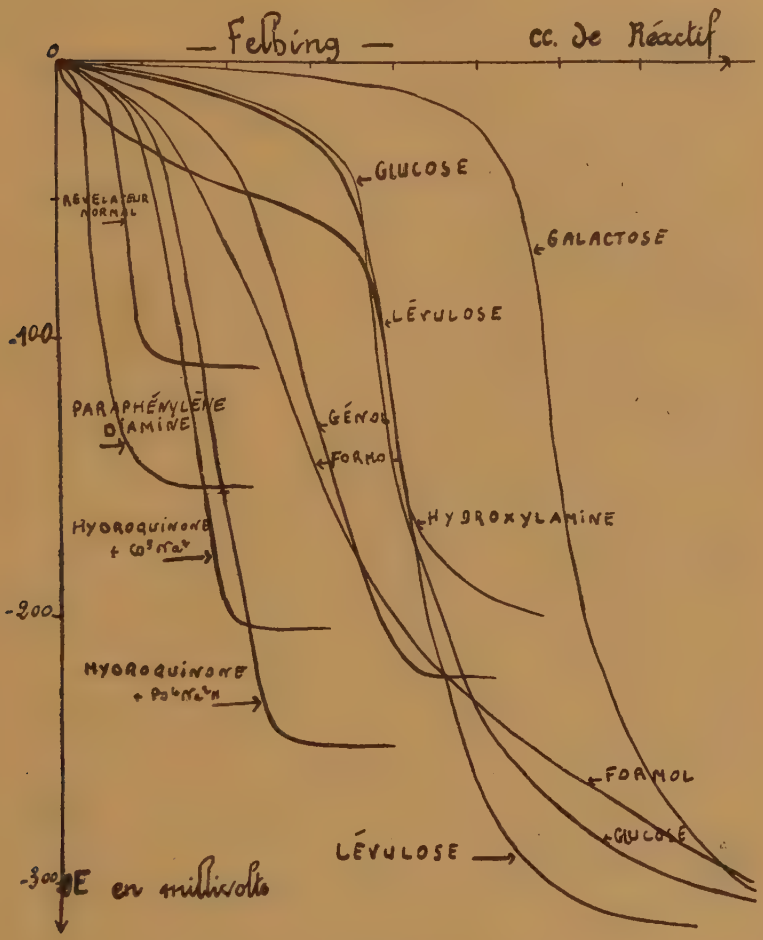

Fig. 2.

par tâtonnements que nous sommes arrivé à une bonne précipitation du Cu^2O. Il arrivait quelquefois qu'une très grande quantité de réactif le redissolvait donnant à la liqueur une couleur jaune clair. Nous avons constaté

qu'avec une douce ébullition de la liqueur de Barfoed correspondant à une affusion très petite de réducteur, le précipité jaune d'oxydule s'amorce et se prépare très bien.

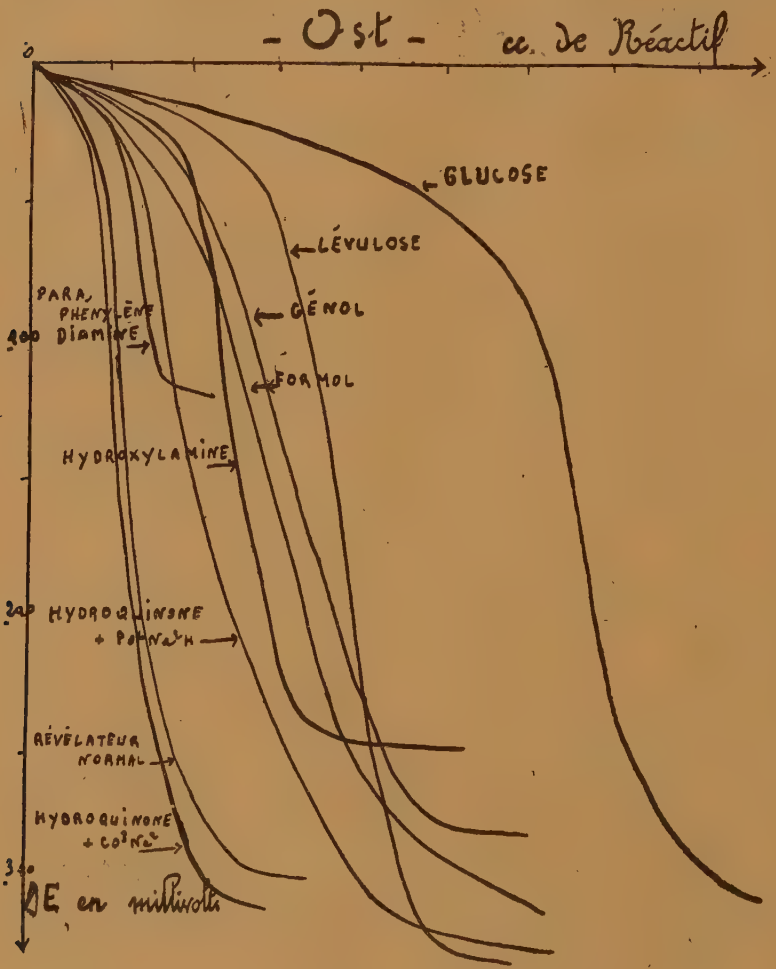

FIG. 3.

Il suffit alors de chauffer plus fort et de faire couler le réactif très rapidement : la liqueur se réduit complètement. L'enregistrement électrométrique donne une courbe d'oxydo-réduction qui indique les tensions

$$E_1 = + 208 \quad E_2 = - 423 \quad \Delta E = 631 \text{ mv.}$$

L'allure générale de toutes ces réductions, la sensibilité des liqueurs cupriques à toutes ces substances, peuvent s'observer très nettement sur les graphiques (fig. 2, 3, 4) que nous avons obtenus en décalquant les tracés directs et en donnant arbitrairement à toutes les courbes la même origine.

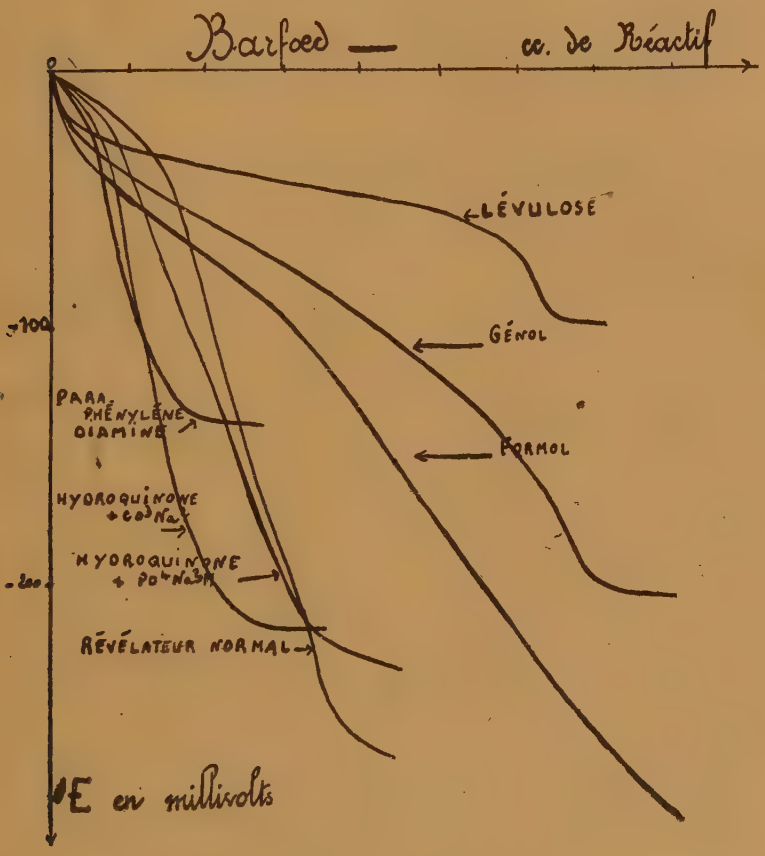

Fig. 4.

Nous avons porté en abscisses les cc. de réactif pris sous la concentration indiquée dans le chapitre II, 1re partie ; en ordonnées sont les variations de tension en millivolts.

Les réducteurs violents comme le paraphénylène diamine produisent des tracés ramassés et pour un petit volume de solution.

Le révélateur hydroquinone-génol-sulfite de soude jouit des mêmes propriétés, mais avec une variation de tension plus faible encore. Une alcalinisation moindre et l'acidification du milieu cuivrique augmentent cette variation de tension ΔE.

Les révélateurs plus doux en milieu tamponné par le sulfite de soude donnent lieu à des variations plus lentes et accompagnées de ΔE plus grands.

Les réducteurs très doux comme les sucres exigent un plus grand volume de liqueur active et provoquent de grands ΔE.

A remarquer dans l'allure générale des courbes qui sont en S droit, la forme particulière de celle du lévulose dans la liqueur de Barfoed (fig. 4) qui est celle d'un S couché.

Nous reviendrons plus loin sur ce point d'un intérêt tout particulier.

CHAPITRE III

COMPLEXES TARTRIQUES

Préoccupés d'élucider l'effet des ions H sur le processus de réduction, nous avons tenté d'utiliser des complexes tartriques.

L'étude systématique de ces complexes a été faite par Delsal (5 . La méthode dite des « variations continues » au moyen du PH et du pouvoir rotatoire, a permis de mettre en évidence des complexes tartriques qui sont stables dans des domaines assez étroits de PH. Appelons T la molécule tartrique, T' cette molécule à une fonction acide ionisée, T" cette molécule à deux fonctions acide ionisées. Le pouvoir rotatoire a permis de mettre en évidence les complexes T' KCu ou T' NaCu qui, dissous, sont dissociés en T' Cu^- et K^+ ou T' Cu^- et Na^+. Ces complexes existent pour une faible concentration d'alcali : 1,25 molécules NaOH pour une molécule de sel de Seignette et une molécule de SO^4Cu par litre de solution. Quand on augmente l'alcalinité, on trouve un autre complexe T" NaCu, stable à partir de deux molécules NaOH. Ce complexe est dextrogyre en solution concentrée, lévogyre en solution diluée.

A partir de trois molécules NaOH, on trouve le complexe T' Cu^2O Na lévogyre. Quatre molécules de soude précipitent l'hydroxyde $Cu(OH)^2$ et l'on retombe sur le complexe T' Cu Na^2. La liqueur de Fehling correspond à deux molécules Na OH et renferme le complexe réductible T" K NaCu.

Delsal a construit la courbe qui donne le PH de la solution en fonction du nombre de cc. de soude à ajouter : c'est en fait une courbe voisine de la courbe de sa-

turation de l'acide tartrique. On peut y lire pour une molécule de tartrate neutre de soude et deux molécules de SO^4Cu par litre, les valeurs suivantes du PH :

Molécules Na OH	Ph
0,01	3,5
0,5	4,2
1 à 1,5	4,5
2	5
2,5	7
3	9

Sur ces solutions ainsi composées, nous avons essayé l'action des réducteurs suivants : saccharose à 3 %, glucose à 0,3 %.

La solution du glucose réduit les solutions tartriques de PH 9 à 4,5. Les solutions à 4,2 et 3,5 ne sont pas réduites.

Le saccharose ne produit aucune réduction d'aucune solution, même après deux heures de contact au bain-marie bouillant.

La réduction du complexe tartrique n'est pas aussi régulière que celle de la liqueur de Fehling ; les additions de soude provoquent d'abord un précipité blanc qui se redissout ensuite imparfaitement. Le chauffage prolongé provoque la précipitation de CuO noir ; la liqueur n'est alors pas réductible par le glucose : il faut opérer avec beaucoup de précautions et ajouter très vite la solution de glucose avant que la liqueur n'ait eu le temps de se décomposer.

Pour éviter la formation du précipité blanc, nous avons, suivant l'exemple de divers auteurs, en particulier Roméo, ajouté une très petite quantité de glycérine (1 à 2 gouttes pour 10 cc.) La liqueur prend alors une couleur bleue très foncée sous l'influence du polyol. Elle reste très stable. La solution de glucose provoque la formation d'oxydule par une réduction parfaite. Les tracés électrométriques nous ont donné les valeurs suivantes :

Millivolts	E_1	E_2	ΔE
à PH 5	— 200	— 414	214
à PH 7	— 214	— 504	290
à PH 9	— 226	— 564	338

Nous assistons donc à l'effet que nous retrouverons par ailleurs : augmentation des tensions (en valeur absolue) et des ΔE par augmentation du Ph.

Le saccharose ne réduit pas, comme il fallait s'y attendre.

Le lactose a donné les tensions suivantes :

Millivolts	E_1	E_2	ΔE
à PH 5	— 200	— 359	159
à PH 7	— 214	— 469	255
à PH 9	— 220	— 562	342

Les mesures du glucose donnent pour 2 unités PH successivement 74 et 44 mv : moyenne 62 mv. Celles du lactose ont donné : 96 et 87 mv., moyenne 92 mv.

L'application de la formule (5) p. 16, où l'on admet que seul le terme du PH ait joué, nous donne — 0,060 PH. Le coefficient serait donc : 0,030 par unité PH, ce qui est en accord avec une réaction à un seul électron mis en jeu :

$$Cu^{++} + e = Cu^{+}$$

Pour le lactose, le même raisonnement donne 0,045 par unité PH, ce qui impliquerait 3 électrons mis en jeu pour 2 molécules de Cu. Nous ne pouvons interpréter ce fait que par la superposition au système précédent d'un autre système rédox.

Nous avons étudié sur les complexes tartriques, l'action de réducteurs plus puissants.

Paraphénylène diamine. — 0,1 % avec 6 % de sulfite de soude.

A tous les PH, il y a d'abord un changement de teinte. De bleue la solution devient vert clair, puis vert foncé, et le stade final est la formation d'un précipité noir. Cette précipitation est d'autant moins rapide que le PH augmente.

Paraphénylène diamine : 0,2 % en solution tartrique 2 %.

PH = 3,5 : rien, la liqueur reste bleue.

PH = 4,2 : rien, le précipité formé par l'addition de soude disparaît.

PH = 4,5 : rien, la liqueur devient verte.

PH = 5 : idem.

PH = 7 : la liqueur verte est plus foncée et le précipité noir se forme.

PH = 9 : idem.

Sulfite de soude. — La réduction est difficile d'abord. Il se forme un précipité volumineux brun jaune, et la liqueur est verte. Puis avec un grand excès de réactif il se forme le précipité jaune caractéristique de l'oxydule et la liqueur se décolore. Des essais à une plus forte concentration donnent le même résultat.

L'action confuse de ces réducteurs qui sont pourtant des réducteurs puissants ne nous a pas permis de faire de tracé électrométrique.

TROISIEME PARTIE

CHAPITRE Ier

LA TENSION ÉLECTRIQUE RÉDOX

Nous avons exposé comment un dispositif de disjoncteur permet de brancher le système :

Electrode	/	Liqueur	/	Pont	/	Electrode
de Pt poli	/	cuivrique	/	KCl	/	KCl

sur le potentiomètre, à tout moment de la réaction. Il suffit pour cela de fermer le robinet d'admission de la liqueur réductrice. Le rétablissement de la tension sur le relai et le dispositif d'enregistrement graphique permettent de contrôler que des variations de tension aient pu se produire pendant le temps de la mesure au potentiomètre. En général, ces variations sont faibles ; dans le cas contraire, nous avons procédé aux mesures dans des régions de la courbe où la tension variait lentement.

Les figures (2) (3) (4), p. 65-66-67, ne permettront pas de se faire une idée complète du phénomène, car on ne peut y lire en ordonnées que la *variation* de la tension ΔE. Toutes les courbes ont, en effet, été décalquées en leur donnant la même origine pour des questions de commodité.

En fait, chaque courbe commence, s'infléchit et se termine à des valeurs bien définies et différentes les unes des autres de la tension électrique extérieure. Nous avons figuré dans le tableau (1) les tensions extérieures que nous avons mesurées au potentiomètre.

Tableau I.

	FEHLING				OST				BARFOED			
	E_I	E_2	ΔE	Eo	E_I	E_2	ΔE	Eo	E_I	E_2	ΔE	Eo
Glucose.	— 280	— 595	315	— 448	— 157	— 475	318	— 338				
Lévulose.	— 310	— 637	327	— 502	— 151	— 513	362	— 349	+ 63	— 142	205	7
Révélateur photographique	— 302	— 410	108	— 367	— 139	— 434	295	— 316	+ 208	— 423	631	
Hydroquin. 11,5 .	— 310	— 522	212	— 460	— 114	— 410	296	— 310	+ 118	— 393	511	—39
Génol.	— 310	— 535	225	— 447	— 120	— 414	294	— 290	+ 110	— 363	473	—13
Paraphénylène diamine.	— 242	— 405	163	— 336	— 135	— 250	115	— 206	+ 115	— 231	346	+38
Hydroquin. 10,4 .	— 285	— 540	255	— 412	— 128	— 480	329	— 315	+ 160	— 347	537	+69
Formol	— 287	— 880	593	— 483	— 148	— 480	332	— 346	+ 190	— 485	675	+12
Hydroxylamine . .	— 298	— 494	196	— 402	— 135	— 378	243	— 287	+ 128	— 290	418	
Hydrosulfite (Viol.)	— 454	— 642	186									
Lactose.	— 220	— 562	342		— 214	— 469	255		— 220	— 562	342	

Tableau des ΔE en fonction du PH.
Eo = tension du point d'inflexion.

C'est ainsi que l'on peut y lire que le lévulose agissant sur la liqueur de Fehling fait passer le potentiel extérieur de — 310 à — 637 mmvolts ; sur la liqueur d'Ost de — 151 à — 513 mvolts ; sur la liqueur de Barfoed de + 63 à — 142 mvolts. Pour représenter plus complètement l'ensemble de ces variations, nous avons porté sur l'échelle horizontale de la figure (5), la tension de + 200 à — 600 millivolts. Aux liqueurs sus-indiquées, correspondent des intervalles de tension représentées par des hachures. Cette représentation précise les domaines de réductibilités propres aux divers réactifs et montre leurs empiétements possibles.

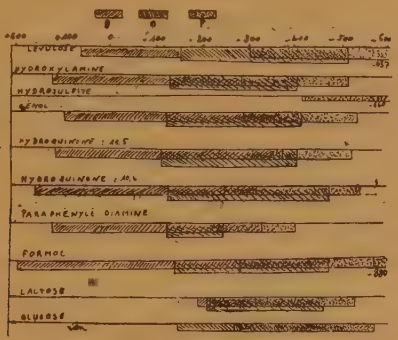

Fig. 5.

C'est ainsi que les révélateurs photographiques peuvent réduire toutes les trois liqueurs (PH 14,5, 9,5 et 4,5) dans les intervalles suivants :

Génol :	— 310 à — 415	mv.
Hydroquinone pH 11,5 :	— 310 à — 390	—
pH 10,5 :	— 290 à — 350	—
Paraphénylène diamine :	— 240 à — 250	—

Inversement, le lévulose réduit la liqueur de Barfoed alors que le glucose ne la réduit pas.

Le lévulose réduit donc les sels cuivriques de PH 4,5 à PH 14,5 pour des tensions allant de + 63 à — 637 mvolts.

Le glucose ne les réduit que de PH 9,5 à 14,5 pour des tensions allant de — 157 à — 595 mv.

Les courbes de la fig. 5 nous permettent de préciser d'un seul coup d'œil le pouvoir réducteur de chaque solution, mais il serait bon pour se rendre compte de la variation de ΔE en fonction du PH pour toutes les solutions cuivriques, de réunir ces documents sur le graphique (6). Portons en abscisses le PH de la liqueur cuprique, valeur supposée de 4,5, 9,5 et 14,5 ; et en ordonnées les variations de tension ΔE. On obtient des courbes qui se classent en deux catégories : les réducteurs à fonction phénol, l'hydroxylamine donnent un ΔE d'autant plus grand que le PH de la solution cuivrique est plus petit. Avec ces réducteurs, on a donc intérêt à travailler avec une solution plus acide pour augmenter le domaine de réduction.

Les autres réducteurs comme le formol, le paraphénylène diamine, donnent une diminution du domaine de réduction vers le PH 10 ; le lévulose au contraire, présente un léger maximum de ΔE pour cette valeur de PH.

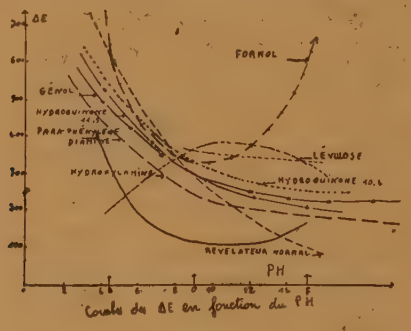

Fig. 6.

Laissant de côté l'influence de la nature du réducteur, nous allons étudier la marche de la disparition des ions cuivriques. Pour les réducteurs doux (glucose, lévulose), qui donnent les courbes les plus basses (fig. 2, 3, 4), il est aisé de constater avec Wurtz que le point d'inflexion de la courbe coïncide avec la disparition des ions cuivre. La seconde partie qui lui est presque symétrique, est due à la réduction d'autres éléments des solutions. L'observation de la précipitation totale du Cu est plus difficile à distinguer dans le cas des autres réducteurs dont l'action est beaucoup plus rapide. Cependant, par analogie, nous admettrons que *dans tous les cas*, le point d'inflexion des

tracés, correspond à l'épuisement complet de la solution en ions cuivriques.

Pour calculer les variations de concentration en ions cuivriques, nous utiliserons les formules des pages 15 et 16 et nous produirons comme exemple le lévulose dont les domaines de réduction sont :

	tension initiale	tension de la demi-réaction
Pour la liqueur de Barfoed...	+ 0,063 volts à	— 0,165 volts
Pour la liqueur d'Ost.	— 0,151 »	— 0,332 »
Pour la liqueur de Fehling. ..	— 0,310 »	— 0,474 »

Nous devons, en outre, introduire dans le calcul les corrections suivantes :

La formule (5) de la page 16 a été établie pour 25°. Pour la température de 100°, c'est-à-dire 373° absolus, le coefficient 0,059 doit être multiplié par le rapport 373/295, c'est-à-dire par 1.25. Il devient donc 0,75.

Le coefficient de tension du PH devient donc :

$$Ph \times 0{,}75 :$$

E_{PH} { Pour la liqueur de Barfoed à PH 4,5 : 0,337 volts
— d'Ost PH 9,5 : 0,790 »
— de Fehling PH 14,5 : 1,070 »

Le calcul pour la liqueur de Fehling où nous avons admis le PH à 14,5, doit être corrigé du fait que l'activité des ions H dans les solutions de soude 2N est de 0,743.

Il est difficile de préciser l'activité des ions H^+ dans des solutions complexes de carbonate et bicarbonate de potassium de la liqueur d'Ost, et d'acide acétique — acétate cuivrique de la liqueur de Barfoed ; mais il paraît raisonnable, vu leurs concentrations, de leur attribuer le même coefficient de correction, 0,75.

Le coefficient de tension du PH est donc :

E_{PH} { Pour la liqueur de Barfoed : 0,270 volts
— d'Ost : 0,560 »
— de Fehling : 0,790 »

En ce qui concerne la force électromotrice d'équilibre Eo des ions cuivreux-cuivriques, elle a été trouvée égale

à 0,180 volts à 25 degrés. Nous ne connaissons pas de détermination expérimentale de cette grandeur à chaud, mais il faut en augmenter beaucoup la valeur pour la température de 100°. Il paraît raisonnable de la fixer à 0,360 volts. On voit que, si dans la formule (5), le terme des ions cuivriques est nul, puisque tout le cuivre est précipité, il reste pour les tensions EH la valeur

$$EH = Ep - E\ pH.$$

Pour le lévulose, par exemple, à la fin de la précipitation du cuivre, nous avons trouvé :

	Par le calcul	Par l'expérience
Dans la liqueur de Barfoed :		
	$EH = 0{,}360 - 0{,}270 = 0{,}090$	$EH = -0{,}142 + 0{,}250 = 0{,}108$
Dans la liqueur d'Ost :		
	$EH = 0{,}360 - 0{,}560 = -0{,}200$	$EH = -0{,}513 + 0{,}250 = -0{,}263$
Dans la liqueur de Fehling :		
	$EH = 0{,}360 - 0{,}790 = -0{,}430$	$EH = -0{,}637 + 0{,}250 = -0{,}387$

D'autre part, dans la chaîne :

Electrode polie / liqueur cuprique / Pont KCL / Electrode KCl / Hg

On a : $E\ ext. = EH - E\ KCl$

$EH = Eext. + E\ KCl$

Les nombres trouvés sont assez voisins pour contrôler des hypothèses tout à fait raisonnables. Nous devons cependant remarquer que, à partir d'une même solution — liqueur de Fehling, par exemple — la tension initiale, sans varier beaucoup, dépend nettement des premières gouttes du réducteur. Ceci confirme les vues exposées dans la thèse de Wurtz et conformes au tracé des graphiques en forme d'S droit, fait, qui ne peut s'expliquer que par la coexistence de deux systèmes rédox irréversibles successifs.

Rappelons que :

à l'étage primitif	O	de concentration molaire	o
— interméd.	I	—	i
— final réd.	R	—	r
Le complexe cuivrique est	T	—	t

on a tout le long de la réaction

$$o + i + r = t$$

l'équilibre permanent qui règle la concentration relative des trois corps est : $2I = O + R$, auquel correspond la constante d'équilibre

$$K = \frac{i^2}{o + r}$$

Si K est grand de l'ordre de 10^6 la forme des courbes est celle de l'S droit. C'est le cas général de nos courbes. Si K est voisin de 0 ou de 1, on retrouve la courbe ordinaire des système rédox en forme d'S couché.

Parmi toutes les courbes que nous avons tracées les systèmes Fehling et Ost sont toujours complexes (K plus grand que 10^4).

Le système :

Barfoed-formol se simplifie : K serait voisin de 10^2.

Barfoed-génol se simplifie encore : K serait voisin de 10.

Barfoed-lévulose se présente comme une courbe rédox ordinaire : K = O avec un point d'inflexion correspondant à un Eo apparent voisin de 0,102 volts.

Le problème expérimental de la variation de la courbe en fonction du PH pour des petits écarts du système acétate cuivrique-lévulose pourrait nous apporter des renseignements très intéressants concernant cette remarquable réaction.

Nous terminerons ce chapitre en disant un mot des potentiels apparents de ces systèmes irréversibles. Selon Conant (12), on peut définir ces valeurs comme étant les potentiels les moins négatifs capables d'effectuer la réduction. En suivant les colonnes E1 du tableau 1, p. 64, pour chaque réactif cuivrique, on voit que les variations

se font dans un intervalle assez étroit. Ceci était dû à l'influence des premières traces du réducteur ; l'action est faible. On observe des variations plus grandes dans l'effet du PH ; le « potentiel apparent » étant pour les 3 liqueurs de — 300, — 140 et + 120 millivolts, respectivement pour les PH de 14,5, 9,5 et 4,5. Ce qui fait des variations de 160 et 240 millivolts pour des écarts de 5 unités PH. Selon la formule (5) et pour des réactions à deux électrons, la variation de tension serait de 160 millivolts pour 5 unités PH. Nous pouvons donc dire que si (surtout pour le réactif cuivrique de Barfoed), il n'y a pas un écart tout à fait calculable par la formule, *la majorité de la variation* du potentiel apparent de réduction dépend du PH de la solution cuivrique. La nature du complexe paraît devoir jouer un rôle secondaire quant à la valeur de ce potentiel initial pour lequel commence la réduction. Selon cette formule, c'est dans les liqueurs les plus alcalines que le potentiel apparent est le plus bas.

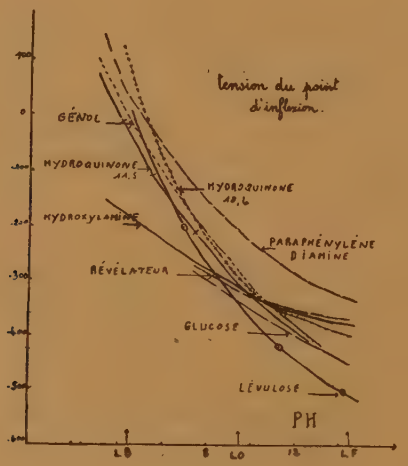

FIG. 7.

La tension du point d'inflexion (colonne Eo du tableau 1) représentée sur la figure 7 exprime la fin de la précipitation du cuivre. Là encore, on observe une variation générale dans le sens indiqué par la formule, mais l'influence de la nature du complexe se fait très vivement sentir aussi bien que celle du réducteur lui-même. Ceci est tout à fait conforme à l'idée que nous nous faisons du mécanisme de la réduction par deux étages successifs, le premier seul intéressant les ions cuivriques.

CHAPITRE II

RELATIONS MOLÉCULAIRES

Les courbes fig. 2, 3, 4 appellent encore d'autres commentaires : car non seulement elles nous instruisent sur les tensions rédox mises en jeu, mais aussi elles nous permettent d'établir un rapport entre la quantité de cuivre précipité et le nombre de milligrammes de réducteur nécessaires pour cette opération.

L'hydroxylamine, les sucres, le formol ont agi à l'état pur. Les révélateurs photographiques ont agi en solution tamponnée par $CO^3 Na^2$, $PO^4 Na^3$, $SO^3 Na^2$, ce dernier apportant avec lui un important effet réducteur. C'est avec intention que nous avons employé des mélanges, afin de savoir si des changements d'allure auraient pu être perceptibles dans les graphiques. Ce ne fut pas le cas, sauf pour l'hydroxylamine qui a été employée seule. Sans doute, des modifications seraient visibles en opérant suivant une autre technique où le révélateur complexe recevrait la liqueur oxydante. Cette technique était incompatible avec les liqueurs cuivriques et serait sortie du cadre de cette étude.

Par un étalonnage très facile du débit du tube capillaire, on peut savoir qu'un centimètre de déplacement du spot correspondait dans nos expériences à 0,556 cc. de solution. Il était donc aisé de calculer le nombre de milligrammes de réducteur produisant la demi-réduction (c'est-à-dire la précipitation des ions cuivre) et ceux produisant la réduction totale, c'est-à-dire la fin de la variation de la tension électrique. Nous avons exprimé encore ce résultat en milligrammes de cuivre, — bien que tout ait été précipité — afin d'avoir une expression

Tableau II.

REDUCTEUR	FEHLING		OST		BARFOED	
	1 mgr. de réducteur à ppté... mg. de Cu	1 molécule de réducteur à ppté... atome de Cu	1 mgr. de réducteur à ppté... mg. de Cu	1 molécule de réducteur à ppté... atome de Cu	1 mgr. de réducteur à ppté... mg. de Cu	1 molécule de réducteur à ppté atome... de Cu
Paraphenylène diamine.....	13	4,5	5,2	9	12,4	21
Révélateur h m.	10,9	5	8,8	6	7,2	13
Hydroquinone $CO^3 Na^2$.	3,5	6	6	10	8,5	15
Hydroquinone $PO^4 Na^3$.	5,4	10	5,75	10	11	19
Formol	3,45 10^{-2}	16. 10^{-2}	5,2. 10^{-2}	2,5. 10^{-2}	6. 10^{-2}	
Génol.....	2,6	8	3,1	10	3,7	70
Hydroxylamine.	1,3	2	2,6	1		
Glucose. 0,5%	2,6	8	1,6	6		
Lévulose. 2,5%	5	16	6,7	2	11,2	35
Galactose	2,6	8				

20cc de solution cuivrique initiale — demi-réaction.

numérique de la totalité des électrons mis en jeu : un électron correspond à un atome de cuivre.

En suivant les colonnes des tableaux précédents, on peut se rendre compte du nombre d'atomes de cuivre précipités par une molécule de réducteur.

Le cas le plus simple est celui de l'hydroxylamine dont l'oxydation conduit à l'acide hyponitreux par fixation d'un atome d'oxygène par molécule. Or un oxygène par molécule correspond à deux atomes de cuivre. C'est bien ce qu'on trouve pour la liqueur de Fehling (PH = 14,5). Avec la réduction de la liqueur d'Ost (PH 9,5), on trouve un atome de cuivre seulement par molécule d'hydroxylamine, ce qui correspondrait à la réaction :

$$H^2 = N - OH + e \rightleftarrows H^2 = N - O' + \tfrac{1}{2} H^2$$

On voit que pour l'hydroxylamine, comme pour le glucose, la réduction aisée à PH 14,5, devient plus difficile à PH 9,5 ; c'est-à-dire au fur et à mesure de l'augmentation des ions H dans la liqueur.

Si l'on songe à l'importance de l'acidité en ce qui concerne la stabilité des molécules sucrées : que le saccharose non réducteur de la liqueur d'Ost réduit celle de Barfoed, on peut penser que cette région de PH — voisine de la neutralité — est une région de particulière sensibilité pour certaines molécules, ou bien que cette zone de variation entre l'état nettement alcalin et l'état nettement acide, peut permettre des transformations d'autant plus faciles que les variations de tension concomittantes seront plus faciles. Qu'il nous suffise de rappeler deux faits qui dominent la chimie biologique : la constance du PH du sang et des tissus où pourtant se produisent tant de réactions de dégradation et de systèmes rédox irréversibles ; l'alternance de l'acidification et de l'alcalinisation pour la lyse des matières alimentaires pendant la digestion, avec le passage intermédiaire par la neutralité.

Dans le but d'explorer plus finement cette zone de transition, nous avons tenté de faire appel aux tartrates cuivriques. C'est ce que nous avons exposé dans le chapitre des complexes tartriques : malheureusement nos recherches sont restées pour le moment infructueuses.

Il ne serait pas impossible d'évaluer quelle serait, exprimée en ions cuivre, la précipitation correspondant à la deuxième branche de la courbe, par exemple dans le

cas de l'hydroxylamine réagissant sur la liqueur de Fehling ; la demi-réaction emploie 3,84 cc. de réducteur et la fin de la réaction 2,24 cc. de réducteur. La première partie pour 3,84 mgr. de réducteur a produit 51 mgr. de cuivre. On aurait donc pour la seconde partie de la réaction, 22,6 mgr. de réducteur, qui correspondraient à 30 mgr. de cuivre.

La raison de cette détermination est que 51 mgr. de cuivre pour 38,4 mgr. de réducteur, permettent de calculer que 1. mgr. de réducteur précipite deux atomes de cuivre, donc met en jeu 2 électrons. La seconde partie nous permet donc de conclure que 1,2 électrons sont mis en jeu par molécule-gramme de réducteur. Mais étant donnée l'incertitude qui porte sur l'appréciation du commencement, du milieu et de la fin de la réaction, nous sommes en droit d'arrondir et de dire que, dans la réduction de la liqueur de Fehling par l'hydroxylamine, le premier stade que traduit la précipitation du cuivre met en jeu 2 électrons par molécule-gramme de réducteur ; le second stade ne met qu'un électron en jeu.

Cette manière de parler nous permet donc d'établir la *statistique électronique de la réaction.*

Il est très difficile de suivre l'oxydation de molécules aussi fragiles que celles des sucres. On sait en gros quels sont les produits de leur dégradation : le glucose donne l'acide gluconique, puis l'acide saccharique ; le lévulose : l'acide gluconique et l'acide érythronique par coupure de la chaîne carbonée ; le galactose donne l'acide galactonique, puis l'acide mucique etc... La considération des électrons mis en jeu dans la réaction permet de simplifier les choses et sans qu'il devienne nécessaire de connaître le détail des oxydations, il est possible d'évaluer *d'une manière statistique* la totalité des électrons mis en jeu. Les deuxième, quatrième et sixième colonnes du tableau (2), page 72, permettent de suivre cette évaluation pour la demi-réaction : une molécule d'hydroxylamine réduit le sel cuivrique et s'oxyde, libérant deux atomes de cuivre, c'est-à-dire en consommant un atome d'oxygène ou bien en mettant en jeu deux électrons.

L'oxydation du glucose, du galactose, exige 8 atomes de cuivre, c'est-à-dire 4 d'oxygène et 8 électrons.

Celle du lévulose exige 16 atomes de Cu donc 8 d'oxygène et 16 électrons.

Les réducteurs photographiques, qui sont des mélanges avec SO^3 Na^2 ou intéressent même deux réducteurs comme

le révélateur à l'hydroquinone-génol, donne des coefficients d'oxydation qui s'expriment également d'une manière simple.

Pour les liqueurs d'Ost et de Barfoed, les chiffres trouvés sont nettement différents, ce qui met en lumière l'influence de l'acidité croissante du milieu. Le graphique fig. 8 exprime ces résultats. On y trouve à gauche, le nombre de mgr. de Cu précipités par mgr. de réducteur, en fonction du PH de la liqueur cuivrique.

Pour certains mélanges : révélateur, génol, hydroquimone, il y a une bonne proportionnalité. Pour d'autres, la réaction est plus compliquée.

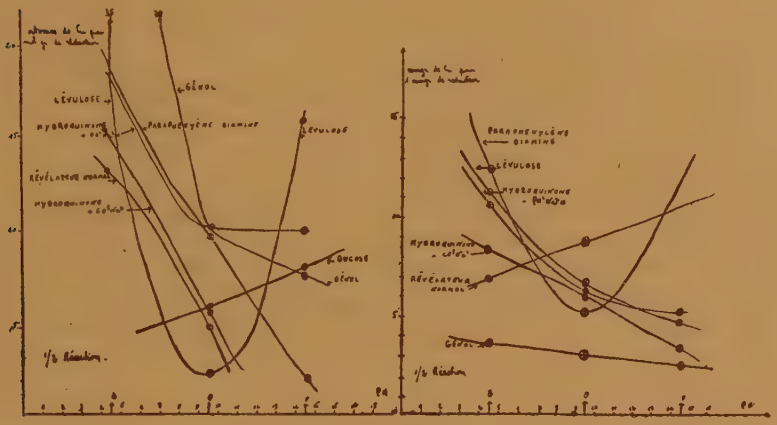

FIG. 8.

Il est plus intéressant au point de vue théorique, de représenter en fonction du PH, le nombre d'*atomes* de cuivre précipités par *molécule-gramme* de réducteur. C'est ce que nous avons fait dans le graphique de droite. La courbe plongeante du glucose s'arrête avant le PH 5 puisqu'il ne réduit pas la liqueur de Barfoed. Des tracés expriment une variation linéaire avec le PH, d'autres s'infléchissent (génol, hydroquinone-phosphate de soude) ou présentent un minimum (lévulose).

La technique que nous exposons ici appelle de nombreuses autres mesures, afin de compléter notre documentation sur ces réactions d'oxydo-réductions irréversibles : c'est ainsi que la transformation de l'hydroquinone en quinone selon la réaction :

$$C^6 H^4 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + 2\,e = C^6 H^4 \begin{matrix} O' \\ O' \end{matrix}$$

comporte la mise en jeu de deux électrons c'est-à-dire de deux atomes de cuivre. Dans nos expériences, nous avons trouvé les chiffres suivants :

Liqueur de Fehling — milieu :

1° $CO^3 Na^2$, $SO^3 Na^2$: 6 électrons.
2° $PO^4 Na^3$, $SO^3 Na^2$: 10 électrons.

Liqueur d'Ost — milieu :

1° $CO^3 Na^2$, $SO^3 Na^2$: 10 électrons.
2° $PO^4 Na^3$, $SO^3 Na^2$: 10 électrons.

Liqueur de Barfoed — milieu :

1° $CO^3 Na^2$, $SO^3 Na^2$: 15 électrons.
2° $PO^4 Na^3$, $SO^3 Na^2$: 19 électrons.

L'augmentation du nombre des électrons avec l'acidité qui est l'effet contraire de celui observé pour l'hydroquinone, ne peut être attribuable à l'hydroquinone seule. Les expériences sont à reprendre dans des conditions très bien définies de PH et exigent pour cela l'électromètre à électrode de verre que nous n'avions pas à notre disposition.

CONCLUSION

Nous avons étudié l'action réductrice de quelques réducteurs minéraux et organiques sur les liqueurs cuivriques fonctionnant comme oxydantes : liqueur de Fehling (PH 14,5) d'Ost (PH 9,5) de Barfoed (PH 4,5).

Notre étude se place naturellement après celle de Wurtz qui avait uniquement étudié l'effet réducteur des sucres sur la liqueur de Fehling.

Des réducteurs minéraux : sulfites, hydroxylamine, hydrosulfite de soude ; des réducteurs organiques à fonction aldéhyde, cétone, phénol, quinone, à fonctions multiples agissant seuls ou mélangés, ont donné sur les complexes cuivriques des réductions tout à fait régulières. Le tracé électrométrique automatique et continu que nous avons employé, permet de connaître :

1°) l'allure de la réaction ;

2°) la tension rédox initiale et finale ;

3°) la tension au point d'inflexion ;

4°) les quantités de réactif mis en jeu.

Nous avons constaté que dans la plupart des cas, les tracés ont même allure ; la forme de la courbe rédox en S droit laisse penser à deux réactions rédox successives : l'une qui intéresse les ions cuivriques seuls, l'autre où entrent les autres éléments constitutifs des liqueurs oxydantes et réductrices.

Dans un mélange de réducteurs, cette technique ne permet pas de déceler des zones particulières de passage ou de forme particulière de tracé : les deux réducteurs contribuent à chaque moment au phénomène total.

Nous avons découvert une forme particulièrement remarquable de courbe rédox dans la réduction de la liqueur de Barfoed par le lévulose : elle s'apparente aux courbes rédox vraies en S couché : cette observation appelle de nouvelles recherches.

L'étude de la tension électrique rédox du début à la fin de la réaction, a montré que la nature du réducteur intervient dès le début du phénomène. Il ne peut donc s'agir d'une réduction des ions cuivriques seuls : à la fois interviennent le PH du milieu, la nature du complexe cuivrique, la nature du réducteur.

Pour la place des domaines électriques de réduction dans l'échelle des forces électromotrices, c'est *le PH du milieu* qui intervient pour la portion majeure. Pour la grandeur de ces domaines, c'est la *nature du réducteur* qui intervient.

La mesure de la force électromotrice au point d'inflexion, au moment de la disparition des ions cuivriques, par la considération de cette seule réaction et dans l'hypothèse vraisemblable où elle prend au début la majeure partie de l'effet réducteur, permet d'évaluer par mgr. de réducteur, la quantité de cuivre précipité ; ou encore par molécule-gramme de réducteur le nombre d'atomes de cuivre précipités.

On peut donc, dans une certaine mesure, se faire une idée du nombre d'électrons mis en jeu (1 par atome de cuivre). On peut par cette technique, effectuer la *mesure statistique des électrons mis en jeu*. En général, ces réactions rédox irréversibles, où interviennent de grosses molécules organiques oxydées et rompues par le processus d'oxydation, mettent en jeu par molécule de réducteur de nombreux électrons ; nous avons observé des réactions faisant intervenir de 2 à 70 électrons par molécule-gramme de réducteur.

Un cas cependant se présente comme apparemment simple : celui de l'hydroxylamine réduisant la liqueur de Fehling, donnant exactement les deux électrons nécessaires à l'oxydation de l'hydroxylamine en acide hyponitreux selon les vues habituelles.

Nous avons avec intention expérimenté sur des systèmes simples et des systèmes très compliqués. Même dans ce dernier cas, la statistique électronique de la réaction peut apporter des vues nouvelles et simplificatrices. Ces résultats qui constituent un précieux travail d'approche, laissent à penser que des systèmes simples, mis en jeu dans

des conditions expérimentales mieux déterminées encore que nous n'avons pu le faire ici, apporteront des données précises en ce qui concerne les réactions rédox irréversibles.

Nous nous permettrons, à la fin de ce travail, d'adresser à Monsieur le Professeur LAPP, Président de notre thèse, l'expression de notre profonde gratitude. En nous accueillant dans son laboratoire, il a fait preuve envers nous d'une marque de confiance, et notre plus grand désir est maintenant qu'il accepte ce travail qu'il nous a d'ailleurs inspiré, qu'il a guidé dans son élaboration, et que nous avons toujours fait avec confiance.

Nous remercions aussi, Monsieur le Professeur CORDIER et Monsieur le Professeur René SARTORY, qui ont bien voulu faire partie de notre jury de thèse ; c'est un honneur et un réel plaisir qu'ils nous ont faits. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre bien vive gratitude.

Et enfin, nous n'aurions garde d'oublier tous nos maîtres de la Faculté de Strasbourg et de l'Ecole de Clermont, qu'ils veuillent bien accepter l'hommage de notre profonde et respectueuse reconnaissance.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Wurmser. — Oxydations et réductions. *Les Presses universitaires de France* 1930, pp. 238.

(2) Dubois. — Etude physico-chimique des tartrates complexes : K Na Fe, Na Ni. Thèse Pharmacie Strasbourg 1940.

(3) Wurtz. — Contribution à l'étude de l'oxydo-réduction du complexe tartrique K Na Cu. Thèse Pharmacie Strasbourg 1939.

(4) Moussa. — Contribution à l'étude du pouvoir réducteur des sucres sur le complexe carbonique bicarbonique cuivrique. Thèse Pharmacie Strasbourg 1941.

(5) Delsal. — Etude polarimétrique et électrométrique de complexes métallo-tartriques et métallo-maliques. Thèse Sciences Lille 1938.

(6) Fischer. — Tracé continu et automatique des courbes de saturation. Thèse Pharmacie Strasbourg 1939.

(7) Thiesse. — De la prévision des réactions d'oxydation et de réduction en chimie minérale. Thèse Sciences, Nancy 1937.

(8) El Haddad. — Contribution à l'étude du pouvoir réducteur des sucres sur le complexe acétate cuivrique acétique. Thèse Pharmacie Strasbourg 1942.

(9) Seidell. — Solubilities Van Nostrand C°, éditeurs. T. 1, p. 272.

(10) De Koninck. — Chimie analytique quantitative et qualitative. Vaillant Carmanne, édit. Liège 1911, t. 2, p. 14.

(11) Bridel. — Structure des oses et diholosides. Masson, édit. 1931, pp. 101-107.

(12) Conant. — Voir Wurmser, loc. cit., p. 301.

Vu : Clermont-Ferrand, le 22 novembre 1942.

Le Président du Jury :

Ch. LAPP.

Vu et approuvé :

Clermont-Ferrand, le 22 novembre 1942.

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie :

A. SARTORY.

Vu et permis d'imprimer :

Clermont-Ferrand, le 23 novembre 1942.

Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université.

Pour le Recteur,
Le Vice-Président du Conseil de l'Université :

A. DANJON.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction 9

PREMIÈRE PARTIE

Chapitre Ier.

Principes d'oxydo-réduction 11

Chapitre II.

Liqueurs oxydantes 19

Liqueurs réductrices 23

Chapitre III.

Description du montage 29

Thèse de Wurtz 33

Système liqueur de Fehling. Sucres réducteurs . 37

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

Chapitre Ier.

Réduction par les réducteurs minéraux . . . 41

Chapitre II.

Réduction par les réducteurs organiques . . . 59

Chapitre III.

Complexes tartriques 69

TROISIÈME PARTIE

Chapitre Ier.

Tension électrique rédox 73

Chapitre II.

Relations moléculaires 81

Conclusion 87

Imp. Générale, J. de Bussac, 2, Cours Sablon, Clermont-Ferrand